PAUL ARNAUD

EXERCICES RÉSOLUS DE CHIMIE PHYSIQUE

EXERCICES RÉSOLUS DE CHIMIE PHYSIQUE

Les cours de Paul Arnaud

Revue par
Françoise Rouquérol
Gilberte Chambaud
Roland Lissillour

Avec la collaboration de
Abdou Boucekkine
Renaud Bouchet
Florence Boulc'h
Virginie Hornebecq

Table des matières

AVANT-PROPOS VII

INTRODUCTION IX

CHAPITRE 1 • **ATOME ET ÉLÉMENT** 1

CHAPITRE 2 • **RÉACTIONS NUCLÉAIRES** 7

CHAPITRE 3 • **ATOME ET STRUCTURE ÉLECTRONIQUE – CLASSIFICATION PÉRIODIQUE** 13

CHAPITRE 4 • **LIAISON CHIMIQUE – STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES** 31

CHAPITRE 5 • **LIAISON CHIMIQUE – GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES – MOMENT DIPOLAIRE** 43

CHAPITRE 6 • **ÉTATS DE LA MATIÈRE – QUANTITÉ DE MATIÈRE – ÉTAT GAZEUX – ÉTAT LIQUIDE** 61

CHAPITRE 7 • **STRUCTURE DES CRISTAUX** 71

CHAPITRE 8 • **CONSERVATION DE L'ÉNERGIE – CHALEUR – TRAVAIL – ÉNERGIE INTERNE – ENTHALPIE** 83

CHAPITRE 9 • **PRÉVISION DU SENS DES TRANSFORMATIONS SPONTANÉES : ENTROPIE – ENTHALPIE LIBRE** 91

CHAPITRE 10 • **CARACTÉRISATION THERMO-DYNAMIQUE DES ESPÈCES PURES, DES MÉLANGES ET DES SOLUTIONS** 95

CHAPITRE 11 • **CHANGEMENTS D'ÉTAT PHYSIQUE DE LA MATIÈRE – DIAGRAMME DE PHASES** 114

CHAPITRE 12 • **AVANCEMENT DE RÉACTION – ÉQUATION STŒCHIOMÉTRIQUE** 130

CHAPITRE 13 • **APPLICATION DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE AUX TRANSFORMATIONS CHIMIQUES** 165

CHAPITRE 14 • **ÉQUILIBRES CHIMIQUES** 192

CHAPITRE 15 • **TRANSFORMATIONS CHIMIQUES EN SOLUTION AQUEUSE – RÉACTIONS ACIDOBASIQUES – DOSAGES ACIDE-BASE** 219

CHAPITRE 16 • **DISSOLUTION – PRÉCIPITATION – COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE** 247

CHAPITRE 17 • **RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION ET RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES EN SOLUTION AQUEUSE** 272

CHAPITRE 18 • **APPLICATION DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE AUX SYSTÈMES BIOLOGIQUES** 301

CHAPITRE 19 • **CINÉTIQUE CHIMIQUE – RADIOACTIVITÉ – MÉCANISMES RÉACTIONNELS** 310

ANNEXE A • CALCULS, CHIFFRES SIGNIFICATIFS ET VALEUR ARRONDIE 342

ANNEXE B • SYMBOLES RECOMMANDÉS PAR L'IUPAC 344

ANNEXE C • UNITÉS ET GRANDEURS FONDAMENTALES SI 348

ANNEXE D • MASSES VOLUMIQUES 354

ANNEXE E • NUMÉROS ATOMIQUES Z ET MASSES ATOMIQUES RELATIVES DES ÉLÉMENTS 354

ANNEXE E' • MASSES ATOMIQUES RELATIVES DE QUELQUES NUCLÉIDES PARTICULIERS 356

ANNEXE F • RAYONS ATOMIQUES ET IONIQUES 356

ANNEXE G • ÉLECTRONÉGATIVITÉS (SELON PAULING) 357

ANNEXE H • PRESSION DE VAPEUR SATURANTE DE L'EAU 358

ANNEXE I • DONNÉES THERMODYNAMIQUES 358

ANNEXE J • COMPOSITION DE L'AIR (% EN VOLUME) 361

ANNEXE K • CONSTANTES D'ACIDITÉ ET PKA (DANS L'EAU, À 298 K) 361

ANNEXE L • PRODUITS DE SOLUBILITÉ 362

ANNEXE M • CONSTANTES DE COMPLEXATION 362

ANNEXE N • POTENTIELS D'ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE, À 298 K 363

ANNEXE O • PÉRIODES RADIOACTIVES 364

INDEX 365

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS 2 de couverture

Avant-propos de la 3e édition

L'équipe de rédaction, enrichie par l'arrivée de nouveaux collaborateurs qui ont déjà participé au remaniement de la 6e édition du cours de Chimie Physique de Paul Arnaud, a réécrit cette 3e édition des Exercices Résolus pour mieux suivre le plan et la présentation du cours : les chapitres consacrés à l'atomistique ont été revus en profondeur, trois chapitres ont été transformés (« Structure des cristaux », « Caractérisation thermodynamique des espèces pures, des mélanges et des solutions » et «Réactions électrochimiques et réactions d'oxydoréduction ») et un nouveau a été ajouté (« Applications des principes de la thermodynamique aux systèmes biologiques »).

Nous avons continué à respecter le cheminement pédagogique de Paul Arnaud qui n'hésitait pas à prendre des exemples très simples faisant appel au sens physique de ses lecteurs.

Nous restons disponibles pour celles et ceux qui souhaiteraient approfondir l'un des points abordés dans cet ouvrage.

Françoise Rouquérol (francoise.rouquerol@univ-provence.fr)
Gilberte Chambaud (gilberte.chambaud@univ-mlv.fr)
Roland Lissillour (roland.lissillour@wanadoo.fr)
Abdou Boucekkine (abdou.boucekkine@univ-rennes1.fr)
Renaud Bouchet (renaud.bouchet@univ-provence.fr)
Florence Boulc'h (florence.boulc'h@univ-provence.fr)
Virginie Hornebecq (virginie.hornebecq@univ-provence.fr)

Introduction

POURQUOI APPRENDRE À RÉSOUDRE DES PROBLÈMES ?

Vous voulez vous entraîner à faire des exercices et résoudre des problèmes en Chimie physique ? C'est une louable intention, mais savez-vous vraiment pour quelle raison vous êtes prêt(e) à consentir les efforts nécessaires ?

Une réponse assez probable serait « C'est pour réussir à l'examen que je prépare ». Mais cette perspective utilitaire (bien légitime !) ne dispense pas de se demander précisément pourquoi l'activité de résolution de problème tient une place aussi importante dans l'enseignement des sciences, et dans les examens ou concours. Pourquoi, en définitive, impose-t-on aussi fréquemment ce type d'épreuve aux candidats, alors qu'il en existe bien d'autres.

Plusieurs raisons peuvent être invoquées :

– On pourrait penser qu'il y correspond un intérêt pratique, une utilité réelle : le chercheur, l'ingénieur, le technicien ont effectivement à résoudre des problèmes, dont la solution importe vraiment, et un savoir uniquement théorique et livresque ne répondrait pas aux exigences de leur pratique professionnelle.

  Mais tous les étudiants auxquels cet apprentissage est imposé, par exemple dans les premiers cycles scientifiques, ne deviendront pas des professionnels de la chimie. D'autre part, les problèmes qui peuvent leur être posés ne sont pas de la même nature que ceux qui se posent dans la réalité. Ils sont nécessairement simplifiés ; leurs énoncés sont rédigés de telle sorte que la résolution fasse appel uniquement à des connaissances contenues dans Le Cours. Ils comportent généralement toutes les informations nécessaires à la résolution, et seulement elles, à l'exclusion de toute information ou donnée parasite. Ils concernent souvent des situations assez artificielles, dans lesquelles des approximations ont été implicitement introduites, de façon à constituer des cas d'application de procédures de résolution plus ou moins standard. Ainsi l'apprenti résolveur est accoutumé à considérer que les problèmes soumis à sa sagacité ont toujours une solution, et une seule, ce qui est loin d'être le cas des problèmes réels.

Il ne s'agit donc pas d'acquérir un savoir-faire utilisable dans des situations réelles.

– On peut aussi considérer la pratique de la résolution de problème comme un moyen d'apprentissage de la discipline concernée (donc, pour nous, de la chimie).

  Pour acquérir des connaissances solides, durables, et utilisables, il ne suffit pas d'emmagasiner, même avec beaucoup de soin, des savoirs dans sa mémoire, surtout si on les a reçus tout organisés, en provenance par exemple d'un cours ou d'un livre. Il est indispensable de se les approprier, de les faire siens réellement, et pour cela de les organiser et de les structurer selon ses propres modes de pensée, de les relier entre eux et avec ce que l'on sait déjà.

  Or l'activité de résolution de problème, qui fait nécessairement interagir les connaissances, est précisément un moyen de favoriser puissamment ce processus d'assimilation. Se battre avec un problème est un excellent moyen d'approfondir la compréhension d'un domaine, d'établir des relations entre les faits, les lois, les concepts, de faire fonctionner d'autres capacités que la mémoire, et d'aboutir ainsi à cette construction personnelle des connaissances. Imposer dans les examens une épreuve de résolution de problème peut donc être considéré comme un moyen d'inciter les apprenants à un travail intelligent et efficace.

– Enfin la valeur formatrice associée à la résolution de problème dépasse en fait l'intérêt propre de la matière étudiée. Il s'y attache une formation de l'esprit, l'acquisition de modes de pensée et d'un comportement devant une situation-problème, qui sont des capacités transférables dans de nombreux domaines. Savoir analyser des données, raisonner de manière logique et rigoureuse, reconnaître l'essentiel et l'accessoire, élaborer et mettre en œuvre une stratégie, évaluer un résultat, sont autant de capacités utiles en des circonstances très diverses, de la vie professionnelle comme de la vie quotidienne.

  Dans cette perspective, la chimie possède sans doute une vertu formatrice particulière, par le fait qu'elle est à la fois une science exacte régie par des lois rigoureuses, et une science expérimentale condamnée à des approximations, dans la mesure où la complexité du réel ne peut jamais totalement être prise en compte.

COMMENT APPRENDRE À RÉSOUDRE DES PROBLÈMES ?

À cette question il n'y a malheureusement pas de réponse simple et utilisable, car on ne sait pas vraiment comment se produit le déclic qui donne la solution d'un problème. Souvent il est le fruit d'une intuition et il surgit parfois de manière inopinée, alors qu'on ne pense même plus au problème. Il n'y a aucune recette qui conduise à coup sûr à la solution, et il est donc difficile de prétendre enseigner véritablement la façon de résoudre les problèmes.

Les choses se compliquent encore du fait que nous avons chacun notre forme d'esprit, et nos préférences instinctives quant à la façon de réfléchir. Par exemple, certains pratiquent spontanément plutôt une démarche organisée et méthodique, alors que d'autres sont plutôt portés à explorer diverses voies, dans plusieurs directions, sans véritable plan établi.

BIEN ABORDER UN PROBLÈME

Le terme « problème » désigne ici toute question dont la réponse ne peut être trouvée que par un raisonnement et éventuellement des calculs, posée à propos d'une situation (une expérience, une observation, un événement…). Cette réponse peut être de nature quantitative (une valeur numérique, par exemple celle d'une concentration, d'une pression, d'une quantité de chaleur…) ou qualitative (par exemple la stabilité ou l'instabilité d'un système dans des conditions données, le sens de son évolution prévisible…).

Il n'existe pas de méthode générale, infaillible, pour résoudre les problèmes. La bonne méthode, dans chaque cas, dépend tout autant de la nature du problème que de la forme de raisonnement préférée par le résolveur. Mais, à défaut de règles précises, il est cependant possible de formuler des recommandations, valables pour tous, quant à ce qu'il faut faire ou ne pas faire pour parvenir à la solution. Nous énoncerons en six points l'ensemble de ces recommandations.

1 LECTURE DE L'ÉNONCÉ

Lisez l'énoncé du problème lentement, attentivement, entièrement. Ayez le souci de bien repérer toutes les informations ou données, qualitatives ou quantitatives, qu'il contient : description physique de la situation, grandeurs dont la valeur est donnée (mais sans vous attacher, à ce stade, aux valeurs numériques), conditions particulières… Soyez attentif(ve) aux informations qui peuvent être cachées derrière certains termes (exemples : un mélange équimoléculaire, une transformation adiabatique, une solution normale, un état de référence.

Assurez-vous que vous connaissez avec précision le sens de tous les mots utilisés, et que vous les avez tous parfaitement compris. Sinon, cherchez avant toute chose les explications nécessaires, dans votre cours, un livre ou un dictionnaire, en questionnant quelqu'un. Bien entendu, si vous êtes en situation d'examen, vous ne pourrez compter que sur votre mémoire, et c'est en vous plaçant d'avance par la pensée dans cette situation que vous devez apprendre votre cours.

Assurez-vous aussi qu'il n'y a aucun doute pour vous sur la nature exacte de la (ou des) question(s) posée(s).

Passez tout le temps nécessaire à cette prise de connaissance précise et approfondie de l'énoncé ; souvent des erreurs sont commises à cause d'une mauvaise lecture, trop rapide, inattentive.

2 REPRÉSENTATION MENTALE DU PROBLÈME

Il ne faut pas que le problème reste pour vous des mots sur du papier. Efforcez-vous de vous représenter par la pensée, de voir dans votre tête, *le plus concrètement possible* mais sans détails superflus, la situation, le phénomène, l'expérience servant de support au problème. Faites comme si vous y étiez, comme si c'était vous qui faisiez l'expérience ou viviez la situation : situation initiale, transformations ou interventions ultérieures, situation finale…

Si le cas s'y prête, traduisez ce que vous imaginez par un petit dessin, un croquis, une figure. Faites-le surtout si l'énoncé n'en comporte pas. Même maladroitement ou approximativement, donnez ainsi un support à votre représentation du problème. Vous vous apercevrez peut-être alors que jusque-là vous n'aviez pas vraiment bien vu de quoi il s'agissait, ou qu'un détail important vous avait échappé.

Éventuellement, reformulez le problème, en le simplifiant, avec vos propres mots.

3 SCHÉMATISATION DU PROBLÈME

Examinez de façon critique et raisonnée l'ensemble des données et des informations, explicites ou implicites, contenues dans l'énoncé. Repérez celles qui ont réellement de l'importance et celles qui ne sont à prendre en compte que secondairement, ou même à négliger parce qu'elles ne déterminent pas la situation, ni la solution du problème. Identifiez les variables indépendantes et les variables dépendantes, leurs variations et leurs conséquences, et les contraintes. Reliez les causes à leurs effets.

Cette phase de réflexion doit aboutir à organiser les données et les informations, en reconnaissant le rôle de chacune, et à leur donner du sens (une signification). Clarifiez et résumez le problème dans un schéma, ou un graphe, plus abstrait et réduit à l'essentiel que le dessin précédent.

Mais à ce stade, évitez de penser déjà à des formules, et gardez-vous de chercher immédiatement à combiner des formules, ou à faire des calculs en tâtonnant, pour voir si par hasard ça ne marcherait pas… Il est important d'achever d'abord une approche qualitative complète du problème, pour le clarifier et se l'approprier. En général, les données numériques ne sont pas un bon point de départ.

4 ANALYSE THÉORIQUE DU PROBLÈME

Le moment est venu de situer le problème dans son contexte théorique :

- Quelles sont les connaissances, notions, lois ou relations mathématiques (traduites par des formules) qui sont *a priori* impliquées dans sa résolution ?
- Certaines des relations susceptibles d'être utilisées n'ont-elles pas des conditions ou des limites de validité (par exemple, la relation pV = Constante suppose que la température ne varie pas).
- Les données nécessaires mais manquantes doivent-elles être recherchées dans des tables (notamment celles qui se trouvent en annexes), ou obtenues par le raisonnement et éventuellement un calcul ? Pour pouvoir les calculer, quelles sont les autres quantités qui doivent être connues ?
- Des approximations, ou des hypothèses simplificatrices, peuvent-elles être faites ? Certaines sont-elles obligatoires ?

Attribuez un symbole et une unité appartenant à un système cohérent (même si l'énoncé en utilise une autre) aux grandeurs qui n'en ont pas encore.

Si vous n'avez pas le sentiment d'être parfaitement au clair à propos de tous les points théoriques soulevés par le problème, faites impérativement, avant de continuer, les révisions nécessaires. Essayez d'autre part de vous souvenir des erreurs que vous avez pu commettre auparavant dans des problèmes analogues, ou à propos des mêmes points théoriques.

5 ÉLABORATION D'UNE STRATÉGIE

Examinez si le problème ne pourrait pas se décomposer en deux ou plusieurs sous problèmes plus simples. La résolution de chacun constituerait alors une étape de la résolution complète (une comparaison : pour faire un puzzle, au lieu de considérer la totalité des pièces, on peut grouper celles qui paraissent appartenir à une même région de l'image, et réaliser d'abord des îlots qui seront ultérieurement reliés pour constituer l'image complète).

L'intérêt de scinder le problème est de réduire le nombre d'informations à prendre en compte simultanément. Un sous-problème typique peut être le calcul d'une donnée intermédiaire, ne faisant intervenir qu'une partie des informations dont on dispose. Ainsi, peut-on parvenir à réduire pas à pas la distance restant à parcourir pour parvenir à la solution..

Enfin, concentrez-vous, réfléchissez… À ce stade, il n'y plus véritablement de conseils à donner, si ce n'est de conserver le plus longtemps possible la forme littérale, et de n'introduire les valeurs numériques qu'à la fin, et aussi n'utiliser qu'avec prudence le souvenir qu'on croit avoir d'un problème analogue.

6 ÉVALUATION DE LA SOLUTION

Parvenu(e) à une solution, soumettez-la à une évaluation critique.

– Si c'est une valeur numérique, son ordre de grandeur est-il raisonnable et vraisemblable ? Est-elle exprimée avec un nombre correct de chiffres significatifs (voir Annexe A). Il est parfois possible de faire une vérification (par exemple, s'assurer que la somme des pressions partielles calculées pour un mélange de gaz est bien égale à la pression totale). Dans ce genre de contrôles, n'attendez cependant pas une exactitude supérieure à celle que permettent les approximations ou les simplifications admises en amont.
– La réponse varierait-elle dans le sens normalement attendu si l'on faisait varier les paramètres dont elle dépend ? L'extrapolation à un cas-limite (par exemple, une dilution infinie) ne conduirait-elle pas à un résultat absurde ?

Cette méthode peut vous paraître bien lourde, et inutilement compliquée. Mais vous auriez tort de ne pas essayer de l'appliquer. De plus, tous les problèmes ne justifient pas sa mise en œuvre stricte et complète.

L'essentiel est de savoir où l'on va, et d'avoir un plan. Ne faites pas un calcul sans savoir pourquoi, sans qu'il ait sa place dans ce plan, et gardez toujours une vue d'ensemble du problème. Vous êtes un peu dans la situation d'un peintre qui veut

réaliser un tableau : il ne commence pas par peindre de façon définitive et achevée un coin de sa toile, sans avoir une idée d'ensemble de son sujet ; il fait d'abord une esquisse, dans laquelle tous les éléments du futur tableau sont présents et organisés les uns par rapport aux autres, et ensuite seulement il commence à peindre.

CONSEILS POUR BIEN UTILISER CE LIVRE

Trois types de questions

Pour être en mesure de résoudre un problème, il est évidemment nécessaire de connaître déjà le domaine dans lequel il se situe et, pour éviter de perdre son temps et sa peine sur un problème dont on ne possède pas les clés, il n'est pas inutile de s'assurer auparavant que ce préalable est satisfait.

C'est pourquoi vous trouverez dans ce livre trois types de questions :

* Vérification de la possession des savoirs de base

Les connaissances supposées acquises sont récapitulées au début de chaque chapitre, et les questions de ce type ont pour objet de vous permettre de vérifier si vous les possédez effectivement. À ce niveau, c'est essentiellement votre mémoire qui est sollicitée. Vous devez pouvoir retrouver en vous et restituer ce que vous avez appris.

Toutes les lacunes que vous pourriez éventuellement constater à ce stade doivent impérativement être comblées avant de continuer. Si les réponses fournies n'y suffisent pas, reportez-vous à un cours, à un livre ou à toute autre source d'information. Ne laissez passer aucune insuffisance.

** Applications simples

Ces questions, que l'on pourrait appeler selon l'habitude des Exercices, supposent de votre part, outre la connaissance du sujet, la capacité d'utiliser correctement, dans un cas particulier, une propriété, une règle, une loi, une formule, un modèle général.

*** Résolution des problèmes

Ces problèmes portent sur des situations plus complexes, peuvent faire appel à plusieurs lois ou principes, et nécessitent plusieurs étapes de raisonnement. Ils requièrent des capacités d'analyse, de jugement, de logique, mais aussi d'intuition, voire d'imagination.

Vous devez savoir, et vous souvenir, que ces problèmes pourront :

– avoir une ou plusieurs réponses, ou (rarement) n'en avoir aucune ;
– ne pas comporter dans leur énoncé toutes les données ou informations nécessaires ; certaines devront être recherchées ailleurs (en particulier dans les Annexes), si vous estimez en avoir besoin. Dans certains cas, il vous appartiendra de donner vous même une valeur vraisemblable à certaines grandeurs ;
– comporter dans leur énoncé des informations redondantes (faisant double emploi entre elles), ou même inutiles (informations parasites).

Travailler efficacement

Pour apprendre, il ne suffit pas de regarder faire, il faut faire soi-même. Pour cette raison vous ne trouverez pas la solution des problèmes sous la forme du classique corrigé-type, entièrement pré-fabriqué, à la fois démobilisant et frustrant dans la mesure où il ignore délibérément (il gomme) les difficultés qui peuvent être rencontrées.

Il est normal que vous deviez être plus ou moins aidé(e), pour vous débloquer, ou pour vous éviter de vous égarer trop longtemps, mais sans vous dispenser de faire seul(e) le plus de chemin possible. C'est la raison pour laquelle les commentaires, explications, éléments de solution, ne vous seront apportés que progressivement. Vous commettrez des erreurs, mais il faut les commettre une fois pour ne plus les faire ensuite.

Les réponses sont rédigées de manière à vous permettre de les utiliser de plusieurs façons.

Commencez par chercher seul(e) la solution. Si vous pensez l'avoir trouvée et être parvenu(e) à une réponse, vous pouvez en vérifier l'exactitude en vous reportant directement à celle qui est donnée, sans commentaires, à la fin de la solution.

Si votre réponse est exacte, votre raisonnement l'est probablement aussi. Mais lisez tout de même, fût-ce rapidement, l'ensemble de la solution proposée. Peut-être n'aviez-vous pas envisagé tous les aspects de la question, ou avez-vous eu de la chance, à la faveur d'une intuition qui ne se renouvellera pas nécessairement.

Si votre réponse est inexacte, ou si vous n'avez pas trouvé de réponse après un temps de réflexion convenable, ne vous découragez pas et, surtout, ne donnez pas trop vite votre langue au chat.

Il est possible que la connaissance de la bonne réponse vous mette sur la voie, et vous permette de trouver par vous-même la façon d'y parvenir. Lisez néanmoins ensuite l'ensemble de la solution.

En résumé

- Jouez le jeu, impliquez-vous réellement et ne ménagez pas votre travail. Si vous cherchez des raccourcis, si vous trichez, c'est avec vous que vous tricherez. Vous gagnerez peut-être du temps, mais vous serez perdant(e) sur le résultat final.
- Restez en permanence actif(ve), gardez l'initiative, soyez un acteur de votre formation, non un récepteur passif ou résigné.
- Ne vous lancez pas au hasard dans une voie, dans un calcul notamment, pour voir si par hasard ça ne marcherait pas.
- Cherchez toujours à comprendre l'origine de vos erreurs ; c'est à cette condition qu'elles deviendront profitables.

***

J'espère que tous ces bons conseils vous permettront de travailler de façon fructueuse, et que vous sentirez augmenter votre propre confiance en votre capacité à affronter avec succès ce type d'épreuve. Ce sentiment est aussi un facteur de réussite.

Bon courage, et bon travail !
Paul Arnaud

Typographie utilisée

[*Cours 4.5*]	Renvoi à la 6e édition du Cours de Chimie Physique (cours de Paul Arnaud, Dunod, éditeur) revu par F. Rouquérol, G. Chambaud, R. Lissillour, A. Boucekkine, R. Bouchet, F. Boulc'h et V. Hornebecq, chapitre 4, paragraphe 4.5.
[*Ex. 2.15*]	Renvoi à l'exercice 2.15 de ce recueil.

Il est possible de trouver les exercices portant sur un sujet déterminé en utilisant l'index alphabétique qui se trouve à la fin du livre.

Vous trouverez dans les Annexes des données qui vous seront parfois nécessaires à la résolution des problèmes.

CHAPITRE 1

Atome et élément

PRÉALABLES

- La description des atomes selon le modèle de Rutherford : nucléons et constitution du noyau, électrons, nombre de masse A et numéro atomique Z, notation $^{A}_{Z}X$: cas des ions [*Cours 1.2.3 ; 1.2.4*].
- Le sens des termes « nucléide », « élément », « isotope », « corps simple » et « corps composé » ; « formule moléculaire ».
- Le système des masses atomiques : masse réelle, masse relative, masse apparente des éléments naturels : masse moléculaire relative, l'existence d'un défaut de masse pour les noyaux [*Cours 1.3*].

SAVOIR-FAIRE

- Déterminer le nombre de protons, neutrons et électrons d'un atome ou d'un ion, connaissant A et Z et inversement.
- Calculer la masse atomique apparente d'un élément naturel à partir de sa composition isotopique et inversement, dans des cas simples, déduire la composition isotopique de la masse atomique apparente.

Remarque : Vous pouvez avoir à utiliser la table des masses et des numéros atomiques (Annexe E) ainsi que la classification périodique des éléments qui se trouvent à la fin de ce livre.

Structure de l'atome

Exercice 1.1

Quels sont les mots remplacés par les lettres (a), (b) … (m) dans le texte suivant ? (Écrivez la liste complète de vos réponses avant de prendre connaissance des réponses ci-dessous).

Le nombre de masse A est le nombre de …… (a) c'est-à-dire la somme des nombres de …… (b) et de …… (c). Le numéro atomique Z est le nombre de …….. (d), égal au nombre d'…… (e) dans un atome, mais différent de ce dernier dans un …… (f).

➤ N (égal à A − Z) est le nombre de…….. (g).

- Un …… (h) est défini par la valeur de A et de Z.
- Un …… (i) est défini par la valeur de Z.
- Deux ……. (j) sont deux …… (k) qui ont même valeur de Z, et appartiennent donc au même ……(l), mais ont des valeurs différentes de N et de …….. (m)

Solution (a) : nucléons - (b) : protons - (c) : neutrons - (d) : protons - (e) : électrons - (f) : ion - (g) : neutrons - (h) : nucléide - (i) : élément - (j) : isotopes - (k) : nucléides - (l) élément - (m) : A.

Exercice 1.2

Le symbole ${}^{16}_{8}O$ représente un nucléide bien déterminé. Les symboles simplifiés ${}^{16}O$ et ${}_{8}O$ contiennent-ils les mêmes informations ? Sinon, quelle est l'information perdue dans chaque cas ?

■ *Que représentent les nombres 16 et 8 ?*

16 est le nombre de masse A (égal à Z + N). Il peut varier sans que la nature de l'élément soit modifiée, si c'est N et non Z qui varie. 8 est le numéro atomique Z, caractéristique de l'élément oxygène. Qu'en concluez-vous ?

Solution

Dans ${}^{16}O$, le symbole O indique qu'il s'agit de l'élément oxygène et 16 précise qu'il s'agit de son isotope de masse 16 (il en existe d'autres, par exemple ${}^{18}O$). Le nucléide est parfaitement identifié.

Dans ${}_{8}O$, l'information sur la nature de l'élément est redoublée, mais l'isotope dont il s'agit n'est pas précisé ; le nucléide n'est pas identifié.

Exercice 1.3

Quel est le nombre de neutrons, de protons et d'électrons présents dans chacun des atomes ou des ions suivants ?

${}^{55}_{25}Mn$ ${}^{40}_{18}Ar$ ${}^{96}_{42}Mo$ ${}^{48}_{22}Ti$ ${}^{207}_{82}Pb^{2+}$ ${}^{80}_{35}Br^{-}$ ${}^{122}_{51}Sb^{3+}$ ${}^{31}_{15}P^{3-}$

Il s'agit d'une arithmétique simple, fondée sur la signification des deux nombres A (nombre de masse) et Z (nombre de protons) associés au symbole de l'élément (${}^{A}_{Z}X$), et sur la relation A = N + Z. Quant au nombre d'électrons, dans un atome il est égal à celui des protons, mais dans un ion il est différent de celui-ci (un électron de moins par charge +, un électron de plus par charge –).

Solution

(n : neutron ; p : proton ; él : électron)

Mn : 30 n, 25 p, 25 él - Ar : 22 n, 18 p,18 él - Mo : 54 n, 42 p, 42 él - Ti : 26 n, 22 p, 22 él - Pb^{2+} : 125 n, 82 p, 80 él - Br^{-} : 45 n, 35 p, 36 él - Sb^{3+} : 71 n, 51 p, 48 él - P^{3-} : 16 n, 15 p, 18 él.

Exercice 1.4

Trouvez les données manquantes dans le tableau suivant.

Élément	Symbole	Protons	Neutrons	Electrons	Z	A
Atomes						
a) Sodium	–	–	12	–	–	–
b) –	^{40}K	–	–	–	–	–
c) Silicium	–	–	14	–	–	28
d) Rubidium	–	37	–	–	–	85
e) Arsenic	–	–	42	33	–	–
f) –	–	–	–	–	47	108
g) –	–	53	74	–	–	–
h) –	Au	79	–	–	–	197
i) –	–	–	138	–	88	–
Ions						
j) Cadmium	–	–	64	46	–	–
k) –	–	26	–	23	–	–
l) –	Se^{2-}	–	–	–	34	79
m) Chlore	–	–	–	18	–	35

Solution Les données manquantes sont données dans l'ordre où elles se présentent sur chaque ligne :

a) Na - 11- 11 - 11 - 23
b) Potassium - 19 - 21 - 19 - 19 - 40
c) Si - 14 - 14 - 14
d) Rb - 48 - 37 - 37
e) As - 33 - 33 - 75
f) Argent - Ag - 47 - 61 - 47
g) Iode - I - 53 - 53 - 127.
h) Or - 118 - 79 - 79
i) Radium - Ra - 88 - 88 - 226
j) Cd^{2+} - 48 - 48 - 112
k) Fer - Fe^{3+} - 30 - 26 - 56
l) Selenium - 34 - 45 - 36
m) Cl^- - 17 - 18 - 17

Exercice 1.5

Si l'on dit, à propos de l'ion Bi^{3+}, qu'il possède 127 neutrons, 83 protons, 81 électrons et 210 nucléons, quelles sont les données certainement exactes, éventuellement exactes et certainement fausses ?

■ *Qu'est-ce qui caractérise de façon absolue l'élément bismuth ? Quelle est la conséquence obligatoire du fait qu'il s'agisse d'un ion ? Qu'est-ce qui peut varier, au sein de cet ion, sans que soit modifiée sa nature ?*

Solution

L'élément bismuth a pour numéro atomique 83, donc le nombre de protons est nécessairement 83 (sinon il s'agirait d'un autre élément). L'ion Bi^{3+} comporte trois électrons de moins que l'atome neutre, de sorte que le nombre d'électrons indiqué est nécessairement faux (c'est 80 et non 81). Le nombre de neutrons indiqué, ainsi que le nombre total de nucléons, peuvent être exacts, s'il s'agit d'un isotope du bismuth qui aurait pour nombre de masse 210 (127 + 83). En effet, la masse atomique de l'élément naturel (209,0) est la moyenne pondérée de celles de tous les isotopes du bismuth, parmi lesquels il peut en exister un de masse 210.

Masse atomique des éléments naturels

Exercice 1.6

L'élément naturel fer est constitué de quatre isotopes :
^{54}Fe (6,04 %), $A_r = 53,953$ ^{57}Fe (2,11 %), $A_r = 56,960$
^{56}Fe (91,57 %), $A_r = 55,948$ ^{58}Fe, 0,28 %), $A_r = 57,959$
Quelle masse atomique peut-on prévoir pour le fer naturel ?

Solution

Il s'agit simplement de calculer la moyenne pondérée des quatre masses atomiques :
$A_r moy = 53,953\ (6,04/100) + 55,948\ (91,57/100) + 56,960\ (2,11/100) + 57,959\ (0,28/100) = 55,854$
Cette valeur est conforme à la masse atomique expérimentale : 55,85 (*cf.* Annexe E).

Exercice 1.7

Le lithium naturel est un mélange des deux isotopes ^{6}Li et ^{7}Li dont les masses atomiques sont respectivement 6,017 et 7,018. Sa masse atomique est 6,943. Quelle est sa composition isotopique (% de chaque isotope) ?

Solution Si x et y sont les pourcentages isotopiques de ^{6}Li et de ^{7}Li, tels que $x + y = 1$ (100 %) et $6,017\ x + 7,018\ y = 6,943$, on trouve: ^{6}Li: 7,4%; ^{7}Li: 92,6 %.

Exercice 1.8

L'indium (Z = 49) possède cinq isotopes : ^{111}In, ^{112}In, ^{113}In, ^{114}In, et ^{115}In, mais il est formé en presque totalité de deux de ces isotopes seulement et sa masse atomique apparente est 114,82. L'un des deux isotopes étant ^{113}In, quel est l'autre ?

Il n'y a aucun calcul à faire : il s'agit d'une simple question de « bon sens ». Il faut que la masse atomique de l'autre isotope soit telle que la moyenne pondérée puisse être comprise entre 114 et 115.

Solution ^{115}In (largement majoritaire).

Exercice 1.9 Composition isotopique

Le chlore naturel, de masse 35,5, est un mélange de deux isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl.
a) Quelles en sont les proportions respectives ? Quelle est la masse moléculaire moyenne du dichlore Cl_2 ?
b) Mais, de même qu'il n'existe pas d'atomes de masse 35,5 il n'existe pas de non plus de molécules Cl_2 de masse 71. Le dichlore est un mélange de molécules ayant les diverses compositions isotopiques possibles. Combien existe-t-il de types différents de molécules Cl_2 ?
c) Il existe donc trois types de molécules Cl_2 sachant que les deux combinaisons Cl**Cl** et **Cl**Cl sont équivalentes (en notant Cl l'isotope 35 et **Cl** l'isotope 37). Quelles en sont les proportions relatives ?
d) Calculer la masse moléculaire du dichlore à partir de la moyenne pondérée des masses moléculaires (respectivement 70, 72 et 74) des différents types de molécules. Quelle remarque pouvez-vous faire ?
e) Mêmes questions pour $AlCl_3$ que les précédentes (b, c et d) pour Cl_2, la masse atomique de Al (Annexe E) étant égale à 27.

Solution a) 75 et 25 %. Masse moléculaire du dichlore, égale au double de la masse atomique du chlore soit 71.
b) ClCl (M = 70), Cl**Cl** et **Cl**Cl (M = 72), **ClCl** (M = 74)
c) Connaissant les différentes probabilités de trouver Cl (75 %) ou **Cl** (25 %), les probabilités de trouver simultanément les deux étant multiplicatives, on trouve :

$(0{,}75)^2 = 0{,}562$ soit 56,2 % pour ClCl
$(0{,}25)^2 = 0{,}0625$ soit 6,2 % pour **ClCl**
$(0{,}75 \times 0{,}25) \times 2 = 0{,}375$ soit 37,5 % pour Cl**Cl**.

On peut vérifier que la somme des pourcentages est égale à 100 %.
d) $70 \times 0{,}562 + 74 \times 0{,}0625 + 72 \times 0{,}375 = 71$
Valeur que l'on peut déterminer directement à partir de la masse atomique (35,5) du chlore naturel ainsi que cela a été fait en réponse à la première question de l'exercice.
e) Masse de $AlCl_3$: $3 \times 35{,}5 + 27 = 133{,}5$.
Il existe quatre types de molécules $AlCl_3$:
– avec trois Cl (M = 132) en proportion (probabilité) de $(0{,}75)^3 = 0{,}422$ soit 42,2 %.
– avec deux Cl et un **Cl** (M = 134) (trois combinaisons équivalentes) en proportion de $3 \times (0{,}75)^2 \times 0{,}25 = 0{,}422$ soit 42,2 %.
– avec un Cl et deux **Cl** (M = 136) (trois combinaisons équivalentes) en proportion de $3 \times 0{,}75 \times (0{,}25)^2 = 0{,}141$ soit 14,1 %.
– avec trois **Cl** (M = 138) en proportion de $(0{,}25)^3 = 0{,}016$ soit 1,6 %.
La somme des pourcentages est bien égale à 100 %.
On peut vérifier que la moyenne pondérée des masses moléculaires des quatre types de molécules est égale à 133,5 en accord avec celle obtenue en faisant la simple somme des masses atomiques des éléments naturels.

Exercice 1.10 Masse des noyaux

La valeur expérimentale de la masse atomique du krypton 86 est 85,911. Cette masse, exprimée en unité de masse atomique (u.m.a) donne la masse d'un atome.

Sachant qu'une u.m.a (reliée à l'inverse de la constante d'Avogadro) vaut $1{,}660\ 10^{-27}$ kg, en déduire la masse d'un atome de Krypton 86 ?

Calculez la masse d'un atome de Krypton 86 en faisant la somme de celles de ses constituants élémentaires, le neutron ($1{,}647\ 10^{-27}$ kg), le proton ($1{,}67724\ 10^{-27}$ kg) et l'électron ($9{,}110\ 10^{-31}$ kg). Que constatez-vous ?

Solution Masse expérimentale d'un atome: $85{,}911 \times 1{,}660\ 10^{-27} = 1{,}4261\ 10^{-25}$ kg.
L'atome de Krypton 86 comporte (tableau périodique) 36 électrons, 36 protons et 50 neutrons. La somme des masses de ces particules est égale à $1{,}4397\ 10^{-25}$ kg, valeur supérieure à celle calculée pour l'atome ! Cette différence (proche de 1 %) ou « défaut de masse » s'explique par la libération d'énergie lors de la formation du noyau à partir de ses constituants élémentaires (voir chapitre suivant).

CHAPITRE 2

Réactions nucléaires

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière du chapitre 2 de la 6e édition du Cours de *Chimie Physique*.

PRÉALABLES

- Composition du noyau atomique et caractéristiques des nucléons [*Cours 1.2.3*].
- Notions d'élément, de nucléide et d'isotope [*Cours 1.2.4 – 1.2.6*].
- Relation d'Einstein entre masse et énergie [*Cours 2.4*].
- Règles de Fajans et de Soddy [*Cours 2.1.2*].

SAVOIR-FAIRE

- Écrire une équation stoechiométrique pour une réaction nucléaire.
- Calculer l'énergie échangée lors d'une réaction nucléaire.
- Calculer une énergie de liaison nucléaire (en J ou en MeV) à partir d'un défaut de masse.

Équations stœchiométriques

Exercice 2.1

Compléter les équations stœchiométriques suivantes :

a) ${}^{58}_{26}Fe + 2\,{}^{1}_{0}n = {}^{60}_{27}Co + \ldots\ldots$

b) ${}^{40}_{20}Ca + {}^{2}_{1}d = \ldots\ldots + {}^{1}_{1}p$

c) ${}^{60}_{28}Ni + \ldots\ldots = {}^{60}_{27}Co + {}^{1}_{1}p$

d) ${}^{242}_{96}Cm + {}^{4}_{2}\alpha = \ldots\ldots + {}^{1}_{0}n$

e) ${}^{30}_{15}P = \ldots\ldots + {}^{0}_{+1}e$

f) ${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n = {}^{142}_{56}Ba + \ldots\ldots + 2\,{}^{1}_{0}n$

g) ${}^{35}Cl + n = {}^{35}S + \ldots\ldots$

h) $^{209}Bi + \ldots\ldots = {}^{210}Bi + p$

i) $^{58}Fe + n = {}^{59}Co + \ldots\ldots$

j) $^{59}Co + \ldots\ldots = {}^{56}Mn + \alpha$

k) $^{214}Pb = {}^{214}Bi + \ldots\ldots$

L'équation stœchiométrique d'une réaction nucléaire doit tenir compte à la fois de la masse et des charges. Compte tenu de la convention d'écriture ${}^{A}_{Z}X$ (X : symbole de l'élément, A : nombre de masse, Z : numéro atomique), il convient donc d'assurer, entre les deux membres de l'équation stœchiométrique, l'égalité de la somme des termes A (conservation du nombre de nucléons) et aussi l'égalité de la somme des termes Z (conservation de la charge électrique).

A représente le nombre de nucléons ; c'est donc un nombre positif. Il vaut zéro pour l'électron et le positron.

Z représente la charge électrique, exprimée en unité de charge élémentaire, du noyau ou de la particule élémentaire considérée. Dans le cas d'un noyau, Z est égal au nombre de protons qu'il contient. Pour une particule élémentaire Z peut être positif, négatif ou nul.

Les particules susceptibles de participer aux réactions nucléaires, dans le premier ou le second membre, sont les suivantes :

Particule	Symboles usuels
Neutron	${}^{1}_{0}n$, ou n
Proton	${}^{1}_{1}p$, ou p, ou ${}^{1}_{1}H$
Deutéron (noyau de deutérium)	${}^{2}_{1}d$, ou d, ou ${}^{2}_{1}H$
Particule α (noyau d'hélium)	${}^{4}_{2}\alpha$, ou α, ou ${}^{4}_{2}He$
Électron	${}^{0}_{-1}e$, ou e^{-1}, ou β^{-}
Positron (électron positif)	${}^{0}_{+1}e$, ou e^{+}, ou β^{+}

Dans les exemples proposés, le terme manquant est identifiable par les valeurs de A et de Z le concernant, obtenues par différence algébrique entre la somme des valeurs indiquées dans le premier membre, et celle des valeurs indiquées dans le second membre (compte tenu éventuellement des nombres stœchiométriques).

Lorsque ce terme manquant n'est pas une particule mais un noyau (un nucléide), la valeur de Z permet de trouver la nature de l'élément correspondant, et son symbole, dans le tableau de la classification périodique, à la fin de ce livre.

Dans la représentation symbolique d'un nucléide, le symbole X et la valeur de Z font double emploi [*Ex. 1.2*]. On peut donc omettre d'indiquer Z, sans qu'une information soit perdue. Par contre, la valeur de A est indispensable pour identifier le nucléide (isotope) dont il s'agit.

Solution a) : pour le nombre de masse A, la somme dans le premier membre est 58 + (2 × 1) = 60 ; le terme à identifier a donc une masse nulle (60 – 60 = 0). Pour Z, la somme dans le premier membre est 26 + (2 × 0) = 26 ; la particule à identifier doit donc porter une charge – 1 (26 – 27 = –1). Il s'agit d'un électron.

a) e^{-} - **b**) ^{41}Ca - **c**) n - **d**) ^{245}Cf - **e**) ^{30}Si - **f**) ^{92}Kr - **g**) p - **h**) d - **i**) e^{-} - **j**) n - **k**) e^{-}.

Réactions nucléaires

Exercice 2.2

Quel est le nucléide qui se forme dans les réactions suivantes ?

a) $^{9}Be(d,n)$ c) $^{63}Cu(p,n)$ e) $^{241}Am(\alpha,2n)$

b) $^{25}Mg(\alpha,p)$ d) $^{14}N(n,p)$ f) $^{19}F(p,\alpha)$

Solution

a) ^{10}B b) ^{28}Al c) ^{63}Zn d) ^{14}C e) ^{243}Bk f) ^{16}O

On représente souvent les réactions nucléaires de façon symbolique, en utilisant l'écriture qui est employée dans cet énoncé. Mais, mise à part la nécessité de connaître la signification de cette représentation symbolique, la réponse se trouve exactement de la même manière que dans l'exercice précédent.

- En tête, se trouve indiqué le nucléide auquel est appliquée la réaction.
- Le premier des deux symboles placés entre parenthèses indique la nature de la particule qui réagit, dans le premier membre de l'équation stœchiométrique, avec ce nucléide.
- Le second de ces symboles indique la particule qui est rejetée, et qui figure dans le second membre de l'équation stœchiométrique avec le nouveau nucléide, dont la nature est précisément à déterminer.

Exemple a) : La représentation symbolique utilisée peut se traduire par :

$$^{9}_{4}Be + ^{2}_{1}d = \ldots\ldots + ^{1}_{0}n$$

et l'on trouve alors facilement que cette réaction donne $^{10}_{5}B$.

Exercice 2.3

Le bombardement d'atomes d'azote–14 par des particules α permet d'obtenir de l'oxygène–17 selon la réaction :

$$^{14}N + \alpha \rightarrow ^{17}O + p$$

Quelle doit être la vitesse minimale des particules α pour que cette réaction nucléaire ait lieu ?

(Les données nécessaires se trouvent dans les annexes C et E).

L'énoncé suggère qu'il s'agit des conditions énergétiques dans lesquelles cette réaction est possible.

■ *Comment peut on savoir si, globalement, cette transformation est endoénergétique (exige et absorbe de l'énergie), ou exoénergétique (libère de l'énergie), et quelle quantité d'énergie est impliquée ?*

■ *La vitesse des particules α est-elle vraiment, par elle-même, le critère de l'efficacité des collisions ?*

Solution

Dans ce domaine des réactions nucléaires, les gains ou les pertes d'énergie du système se traduisent par des variations de masse appréciables. Dans le cas présent, il convient donc de calculer la masse totale des réactifs (^{14}N et particules α), puis la masse totale des produits (^{17}O et p), et de comparer les deux résultats. On pourra ainsi connaître la valeur absolue et le signe de la variation d'énergie qui accompagne la transformation.

Dans la perspective du bilan énergétique à établir, la vitesse des particules détermine en fait leur énergie cinétique, qui est la donnée essentielle.

Les masses des atomes ^{14}N et ^{17}O ne sont pas celles des éléments N et O, qui sont des moyennes entre les masses des différents isotopes présents dans la nature. Peut on calculer les masses de ces deux nucléides particuliers en additionnant les masses de toutes les particules qui les constituent (protons, neutrons, électrons) ?

Non, car la masse d'un atome est inférieure à la somme des masses de ses constituants [*Ex. 1.10*]. Il faut utiliser les valeurs expérimentales qui se trouvent dans l'annexe E. Elles y sont données en u.m.a. et elles doivent donc être multipliées par la masse correspondant à l'u.m.a. : $1{,}660.10^{-27}$ kg. Pour la particule α, on peut utiliser la masse atomique de l'hélium–4, la masse de ses deux électrons étant négligeable devant celle du noyau. La masse du proton est indiquée dans l'Annexe C.

Les masses à prendre en considération sont en définitive les suivantes :

– *Avant la réaction* :	– *Après la réaction* :
^{14}N ..... $2{,}3245.10^{-26}$ kg	^{17}O ..... $2{,}8219.10^{-26}$ kg
α ..... $6{,}6443.10^{-27}$ kg	p..... $1{,}6724.10^{-27}$ kg
Total..... $2{,}9889.10^{-26}$ kg	Total..... $2{,}9891.10^{-26}$ kg

La réaction s'accompagne donc d'un gain de masse de $2{,}0.10^{-30}$ kg.

La relation d'équivalence entre masse et énergie, $E = mc^2$ (c : vitesse de propagation de la lumière = $3{,}0.10^8$ m.s^{-1}), permet de transformer ce gain de masse en énergie équivalente :

$$E = 2{,}0.10^{-30}\ \text{kg} \times 9{,}0.10^{16}\ \text{m}^2.\text{s}^{-2} = 1{,}8.10^{-13}\ \text{J}.$$

La réaction ne se produit que si le système reçoit cette énergie, qui lui est apportée sous la forme de l'énergie cinétique des particules α. La valeur minimale de cette énergie cinétique est donc :

$$E_c = mv^2/2 \geq 1{,}8.10^{-13}\ \text{J}$$

d'où l'on tire :

$$v \geq 7{,}4.10^6\ \text{m.s}^{-1}\ (\approx 2{,}5\ \%\ \text{de la vitesse de la lumière}).$$

Énergie de fission

Exercice 2.4

L'une des réactions traduisant la fission de l'uranium–235 est :

$$^{235}U + n = {}^{95}Y + {}^{139}I + 2n$$

Quelle est l'énergie libérée par la fission selon cette équation stœchiométrique de 1 g d'uranium–235 ?

L'approche du problème est la même que celle du précédent, mis à part que l'on sait que cette réaction est exoénergique.

Il convient donc de déterminer la variation de masse qui accompagne cette réaction, de calculer ensuite l'énergie équivalente, pour 1 mole d'abord, puis pour 1 g d'uranium.

Solution

Les masses à prendre en compte sont les suivantes (Annexes C et E) :

^{235}U : $3{,}9017.10^{-25}$ kg $\qquad$ ^{95}Y : $1{,}5754.10^{-25}$ kg

n : $1{,}6747.10^{-27}$ kg $\qquad$ ^{139}I : $2{,}3058.10^{-25}$ kg

La réaction comporte une perte de masse de $3{,}7.10^{-28}$ kg, équivalente à une quantité d'énergie $E = 3{,}3.10^{-11}$ J (pour un atome d'uranium).

L'énergie libérée par la fission de 1 mol d'uranium est :

$$3{,}3.10^{-11}\ \text{J} \times 6{,}02.10^{23}\ \text{mol}^{-1} = 2{,}0.10^{13}\ \text{J.mol}^{-1}$$

et la fission de 1 g d'uranium libère :

$$2{,}0.10^{13}\ \text{J.mol}^{-1} / 235\ \text{g.mol}^{-1} = \mathbf{8{,}5.10^{10}\ J.g^{-1}}$$

À titre de comparaison, la combustion de 1g de carbone produit $3{,}3.10^{4}$ J, soit 2,6 millions de fois moins.

Énergie de liaison nucléaire

Exercice 2.5

Calculez et comparez les énergies de liaison nucléaire par nucléon, exprimées en MeV, pour l'hydrogène–3 (tritium), l'hélium–4, le krypton–86 et l'uranium–235.
(Les données nécessaires se trouvent dans les Annexes C et E).

Sur quelles bases de calcul peut-on déterminer l'énergie de liaison (par nucléon) d'un noyau atomique ?

Voyez-vous déjà pour quelle raison ces quatre éléments ont été choisis ? Que peut-on attendre a priori de la comparaison de leurs énergies de liaison nucléaires ?

La formation d'un noyau, à partir des nucléons qui le constituent, s'accompagne d'un départ d'énergie dont la conséquence est une perte de masse. On peut donc déterminer l'énergie totale de formation d'un noyau en comparant sa masse réelle à la somme des masse des nucléons, toujours supérieure à la première.

Si l'on divise cette énergie totale de formation par le nombre de nucléons, on trouve l'énergie nucléaire de liaison par nucléon, qui n'est pas la même pour tous les noyaux : elle augmente très vite avec Z pour les faibles valeurs de Z (éléments légers), passe par un maximum vers $Z = 25$

puis diminue lentement. Cette évolution est à la base de la possibilité de produire de l'énergie soit par fusion, soit par fission.

Pratiquement comment va-t-on procéder ?

On va déterminer la valeur du défaut de masse Δm en comparant la masse réelle de l'atome (Annexe E) et la somme des masses des particules qui le constituent (protons, neutrons, électrons, Annexe C). Puis la relation $E = \Delta mc^2$ permettra de calculer l'énergie équivalente, exprimée en joules, qu'on convertira ensuite en MeV.

On peut observer que cette énergie inclut également l'énergie de liaison des électrons à leur noyau, mais elle est extrêmement faible par rapport à l'énergie de liaison nucléaire.

Solution

Exemple de l'hydrogène–3 (tritium), dont le noyau comporte 1 proton et 2 neutrons :

➤ Calcul de la somme des masses des particules constituant l'atome :

1 proton ..... $1{,}6724.10^{-27}$ kg
2 neutrons .....$1{,}6747.10^{-27}$ kg $\times$ 2 = $3{,}3494.10^{-27}$ kg
1 électron ..... $9{,}110.10^{-31}$ kg
Total : ..... $5{,}0227.10^{-27}$ kg

➤ Masse réelle (Annexe E) :

$$3{,}016037 \text{ u.m.a.} \times 1{,}660.10^{-27} \text{ kg/uma} = 5{,}0066.10^{-27} \text{ kg}$$

➤ Défaut de masse : $\Delta m = 5{,}0227.10^{-27}$ kg – $5{,}0066.10^{-27}$ kg = $1{,}61.10^{-29}$ kg

➤ Énergie (totale) de liaison nucléaire :

$$E = 1{,}61.10^{-29} \text{ kg} \times 9{,}0.10^{16} \text{ m}^2.\text{s}^{-2} = 1{,}45.10^{-12} \text{ J.}$$

➤ Énergie de liaison nucléaire par nucléon (équivalence J–eV : Annexe C)

$$1{,}45.10^{-12} \text{ J} / 3 = 4{,}83.10^{-13} \text{ J} = 3{,}019.10^{6} \text{ eV} = 3{,}019 \text{ MeV.}$$

Pour les trois autres nucléides, le calcul se conduit de la même manière ; la seule indication complémentaire utile peut être la composition de leur noyau [*Ex. 1.3*] :

Hélium–4 (Z = 2) : 2p, 2n

Krypton–86 (Z = 36) : 36p, 50n

Uranium–235 (Z = 92) : 92p, 143n

On trouve : He 7,258 MeV
Kr 8,874 MeV
U 7,762 MeV

Ces valeurs confirment la façon dont évolue l'énergie de liaison nucléaire par nucléon en fonction de Z (*cf.* commentaire précédent). Le résultat le plus frappant est la très grande différence entre le tritium et l'hélium, dont les noyaux ne diffèrent pourtant que d'un proton.

CHAPITRE 3

Atome et structure électronique Classification Périodique

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière des chapitres 3 et 4 de la 6e édition du Cours de *Chimie Physique*.

PRÉALABLES

- Les sujets traités dans les chapitres précédents.
- Le principe de quantification de l'énergie des atomes [*Cours 3.3*] et le modèle de Bohr [*Cours 3.4*].
- L'origine des spectres de raies et la structure du spectre de l'hydrogène.
- La définition des nombres quantiques et les valeurs qu'ils peuvent prendre [*Cours 3.7*].
- La structure électronique des atomes ; orbitales (cases quantiques) sous-couches et couches, et la nomenclature correspondante [*Cours 3.9*].
- Le mode d'occupation des niveaux d'énergie dans l'état fondamental ; principe d'exclusion de Pauli ; règle de Hund ; règle de Klechkowski [*Cours 3.10*].
- La notion de couche de valence [*Cours 3.10.6*].
- L'organisation du tableau de la classification périodique et sa relation avec la configuration électronique des éléments (périodes, colonnes, blocs s, p, d et f) [*Cours 4.3*].
- L'évolution du rayon atomique [*Cours 4.5*] et de l'électronégativité [*Cours 4.4*] en fonction de la position dans le tableau périodique.
- Le modèle des constantes d'écran (C.N.E) de Slater [*Cours 4.4.2*].

SAVOIR-FAIRE

- Calculer des énergies de transition entre niveaux et déterminer le nombre ou les caractéristiques (fréquence ou longueur d'onde) des raies spectrales.
- Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion dans son état fondamental et la représenter de diverses manières usuelles.
- Décrire la couche de valence d'un atome ou d'un ion.
- Reconnaître si une configuration électronique donnée correspond à l'état fondamental ou à un état excité.
- Établir la correspondance entre le numéro atomique, la place dans la classification périodique et la configuration électronique, complète ou externe, d'un élément.
- Prévoir l'ion le plus stable d'un élément et indiquer sa configuration électronique (dans les quatre premières périodes seulement).

Vous trouverez dans l'annexe E les numéros atomiques des différents éléments, dans l'annexe C les valeurs des différentes constantes et les unités utilisées dans ce chapitre. D'autre part, l'annexe 3 du cours de chimie physique contient un tableau des configurations électroniques.

Spectres atomiques

Exercice 3.1

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

A) La fréquence, ou la longueur d'onde, du rayonnement impliqué dans une transition électronique est la même, qu'il s'agisse d'absorption ou d'émission.

B) Le spectre d'absorption de l'atome d'hydrogène, pris dans son état fondamental, ne comporte que les raies de la série de Lyman.

C) Les niveaux quantifiés correspondant aux valeurs successives du nombre n sont les mêmes dans tous les atomes.

D) Il faut une énergie infinie pour porter un électron au niveau correspondant à $n = \infty$.

Solution

A) Vraie. Cette fréquence est uniquement déterminée par la différence d'énergie ΔE qui existe entre les deux niveaux, de départ et d'arrivée.

B) Vraie. La série de Lyman du spectre d'émission de l'hydrogène est constituée de raies correspondant à des transitions qui aboutissent toutes au niveau K. D'autre part, si H est, avant l'absorption du rayonnement, dans l'état fondamental toutes les transitions provoquées par cette absorption auront pour « départ » le niveau K et ce seront les mêmes qu'en émission. On peut se poser la question de savoir si, après une première transition partant du niveau K, un électron peut en subir une autre partant du niveau d'arrivée de la première ; d'autres raies pourraient alors apparaître.

C) Fausse. Chaque élément possède un spectre caractéristique, grâce auquel il peut être identifié.

D) Fausse. Le niveau $n = \infty$ est celui qui correspond à la séparation de l'électron et de son atome, qui devient un ion. Le niveau énergétique correspondant à cet état est pris conventionnellement comme origine des énergies, de sorte que les niveaux inférieurs ont des énergies négatives (par exemple – 13,6 eV pour le niveau K de l'hydrogène).

Exercice 3.2

Si un atome d'hydrogène dans l'état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde λ_1, puis émet un photon de longueur d'onde λ_2 sur quel niveau l'électron se trouve-t-il après cette émission ?

1er cas : $\lambda_1 = 97{,}28$ nm ; $\lambda_2 = 1\,879$ nm

2e cas : $\lambda_1 = 97{,}28$ nm ; $\lambda_2 = 78{,}15$ nm

Solution

La longueur d'onde du rayonnement absorbé ou émis et le nombre n qui caractérise les niveaux entre lesquels a lieu la transition sont liés par la relation

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Il convient donc de l'appliquer deux fois : d'abord pour déterminer le niveau auquel a été porté l'électron par l'absorption d'un photon ($n_1 = 1$, n_2 à déterminer) puis pour déterminer le niveau sur lequel il est redescendu en émettant un autre photon (n_2 connu, n_1 à déterminer).

1er cas : en absorption, $n_1 = 1$ d'où $n_2^2 = R\lambda_1/(R\lambda_1 - 1) = 16$ d'où $n_2 = 4$, niveau N. L'électron passe du niveau fondamental K au niveau excité N.

En émission, $n_2 = 4$, $n_1^2 = 16R\lambda_2/(R\lambda_2 - 16) = 9$ d'où $n_1 = 3$. L'électron « retombe » sur le niveau M ($n = 3$).

2e cas : λ_2 est plus petit que λ_1, de sorte que l'énergie du photon réémis serait plus grande que celle du photon préalablement absorbé ; l'électron « retomberait » donc plus bas que le niveau fondamental, ce qui est impossible. Ces données ne peuvent pas correspondre à une réalité expérimentale.

Exercice 3.3

a) Calculez les longueurs d'onde, en nm, de la première et de la dernière raies de la série de Lyman dans le spectre d'émission de l'hydrogène. Déduisez-en :

b) La valeur, en eV, de l'énergie de l'électron sur les niveaux K et L,

c) La valeur, en eV, de l'énergie d'ionisation de l'hydrogène,

d) La longueur d'onde maximale, en nm, d'un rayonnement susceptible de provoquer une excitation de l'atome d'hydrogène, pris dans l'état fondamental.

Solution

Dans le spectre d'émission de l'hydrogène, les raies de la série de Lyman correspondent à des transitions qui aboutissent toutes au niveau K ($n = 1$). Les deux raies extrêmes correspondent au retour sur le niveau K d'un électron préalablement porté soit au niveau L ($n = 2$), le plus proche, soit au niveau $n = \infty$, le plus distant. La première est la raie de plus grande longueur d'onde (λ_{max}) et donc de plus petite fréquence (ν_{min}) et la seconde est celle de plus petite longueur d'onde (λ_{min}) et de plus grande fréquence (ν_{max}) de la série.

Leurs longueurs d'onde peuvent être calculées par la relation rappelée dans l'exercice 3.2, en donnant à n_2 successivement les valeurs $n = 2$ et $n = \infty$ (avec $n_1 = 1$). Les variations d'énergie ΔE (ΔE_{max} et ΔE_{min}) se calculent à partir de la relation $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$.

Le niveau $n = \infty$ est pris comme origine des énergies électroniques ($E = 0$), les autres niveaux ayant des énergies négatives. Donc la valeur de ΔE_{max} situe le niveau $n = 1$ par rapport au niveau $n = \infty$; par ailleurs, la valeur de ΔE_{min} situe le niveau $n = 2$ par rapport au niveau $n = 1$.

La réalisation des calculs nécessite seulement que l'on porte attention aux unités utilisées (longueurs d'onde en mètres, converties ensuite en nm ; énergies en joules, converties ensuite en électronvolts). Les valeurs des constantes (R, c, h) se trouvent dans l'Annexe C, ainsi que les équivalences entre les unités.

a) $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, $\lambda = 4/3R = 121{,}5$ nm $= \lambda_{max}$

$n_1 = 1$, $n_2 = \infty$, $\lambda = 1/R = 91{,}2$ nm $= \lambda_{min}$.

$\Delta E_{min} = hc/\lambda_{max} = 16{,}36\ 10^{-15}$ J $= 10{,}2$ eV ; $\Delta E_{max} = hc/\lambda_{min} = 2{,}18\ 10^{-15}$ J $= 13{,}6$ eV.

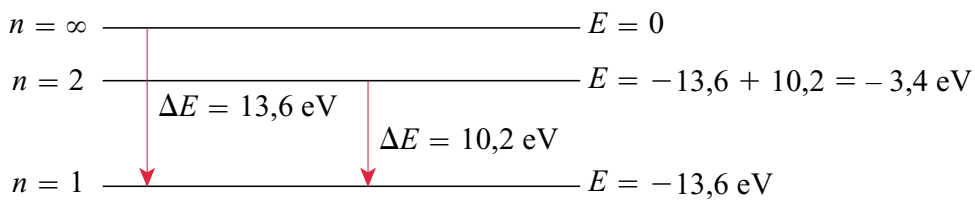
b) L'énergie d'ionisation n'est autre que la valeur de ΔE pour la transition du niveau $n = 1$ au niveau $n = \infty$.

Elle est égale au ΔE_{max} précédemment calculée.

d) λ_{max} précédemment calculée correspond à cette longueur d'onde maximale.

Enfin, « longueur d'onde maximale » étant équivalent à « fréquence minimale » et à « énergie des photons minimale », il s'agit de trouver la longueur d'onde associée à la transition à partir du niveau $n = 1$ qui exige le moins d'énergie. C'est évidemment la transition vers le niveau $n = 2$, le plus proche, et cette longueur d'onde a déjà été calculée (λ_{max}).

Le schéma ci-dessous résume la situation.



Exercice 3.4

Si l'électron de l'hydrogène est excité au niveau N ($n = 4$), combien de raies différentes peuvent-elles être émises lors de son retour au niveau K ($n = 1$) ? Classez les transitions correspondantes par fréquence décroissante des photons émis.

Solution

La désexcitation peut s'effectuer par étapes, de sorte que six transitions sont possibles : N→M, N→L, N→K, M→L, M→K et L→K. Classer ces transitions par fréquence décroissante des photons émis revient à les classer par valeur décroissante de la différence d'énergie ΔE entre les deux niveaux concernés. Ce classement est évident pour les transitions partant d'un même niveau : N→K > N→L > N→M ; M→K > M→L. Mais le classement complet nécessite la prise en compte de la valeur des énergies des niveaux L, M et N en fonction de celle du niveau K.

L'énergie du niveau K est égale à –A (–13,6 eV.) [*Ex. 3.3*]. Les énergies des autres niveaux sont égales à $-A/n^2$ [*Cours 3.4*] soit –A/4 pour le niveau L, –A/9 pour M. et –A/16 pour N. Ainsi la variation d'énergie ΔE associée à la transition N→M est égale à (– A/9) – (– A/16) = – 0,049 A. Le même mode de calcul, appliqué aux autres transitions observées, conduit au classement suivant : N→K (0,938 A) > M→K (0,889 A) > L→K (0,750 A) > N→L (0,188 A) > M→L (0,139 A) > N→M (0,049 A).

Vous pouvez vérifier que la même énergie est perdue par l'électron lorsqu'il passe du niveau N au niveau K, que ce soit directement (N→K) ou en trois étapes (N→M puis M→L et enfin L→K) : 0,049 + 0,0139 + 0,750 = 0,938.

Nombres quantiques

Exercice 3.5

Le nombre quantique m_l pour un électron de la sous-couche 4d.
A) est nécessairement inférieur à 4.
B) peut avoir la valeur – 1.
C) a la valeur zéro.
D) peut prendre quatre valeurs différentes.
Quelle est l'affirmation exacte ?

Solution

Rappelons [*Cours 3.7*] les règles qui régissent les nombres quantiques :
– n, l, m_l entiers tels que $0 \leq l \leq n - 1$ et $-l \leq m_l \leq l$
– $m_s = \pm 1/2$
ainsi que la nomenclature des orbitales atomiques et des sous-couches auxquelles on attribue le symbole s, p, d ou f suivant la valeur du nombre quantique $l = 0, 1, 2$ ou 3.

Sous-couche 4d : $n = 4$, $l = 2$, d'où m_l peut être au maximum égal à 2.
m_l est donc nécessairement inférieur à 4, peut prendre la valeur –1, peut, de même, prendre la valeur zéro, mais n'a pas nécessairement cette unique valeur, et peut prendre 5 valeurs différentes (±2, ±1 et 0) et non pas quatre.

En conclusion : C et D sont faux, A et B sont exacts.

Exercice 3.6

a) Combien d'électrons peut accueillir au maximum une sous-couche l ?
b) Combien d'électrons peuvent contenir, au maximum, les couches K, L, M. Pouvez-vous généraliser ces résultats ?
c) Combien d'électrons peut décrire au maximum une orbitale d ?
d) Combien de cases quantiques peut-on prévoir relativement à $n = 4$?

Un conseil : revoyez la signification de ces différents termes : couche, sous couche, case quantique, orbitale [Cours 3.6.1 ; 3.9]

Solution

a) Une valeur de l entraîne $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$ soit $(2l + 1)$ valeurs différentes de m_l, soit $(2l + 1)$ orbitales (ou cases quantiques). Chacune de ces dernières peut accueillir deux électrons (de spins opposés) soit au total $(4l + 2)$ électrons pour une sous-couche l.

b) On déduit du résultat précédent pour $l = 0, 1, 2$; $(4l + 2) = 2, 6, 10$.

donc, pour la couche K, $n = 1$, $l = 0$, soit 2 électrons ; couche L, $n = 2$, $l = 0, 1$ soit $2 + 6 = 8$ électrons, couche M, $n = 3$, $l = 0, 1, 2$ soit $2 + 6 + 10 = 18$ électrons. Dans le cas général : $2n^2$ électrons pour une couche n.

c) Toute orbitale ne peut décrire plus de deux électrons.

d) $n = 4$, $l = 0, 1, 2$ et 3 ce qui entraîne 1 case 4s, 3 cases 4p, 5 cases 4d et 7 cases 4f correspondant aux différentes valeurs que peut prendre m_l , soit un total de 16 cases.

Exercice 3.7

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?
A) Si $l = 1$, l'électron est dans une orbitale d.
B) Si $n = 2$, m_l peut être égal à –1.
C) Pour un électron d, m_l peut avoir la valeur 3.
D) Si $l = 2$, la sous-couche correspondante peut recevoir au plus 10 électrons.
E) Le nombre n d'un électron d'une sous-couche f peut être égal à 3.

Solution

A) Faux : $l = 1$, sous couche p.
B) Vrai : $n = 2$ entraîne $l = 0,1$ d'où m_l peut avoir la valeur –1.
C) Faux : d correspond à $l = 2$ donc il est impossible que m_l puisse être égal à 3.
D) Vrai : $l = 2$, $(4l + 2) = 10$.
E) Faux : sous couche f, $l = 3$ il faudrait que n soit au moins égal à 4.

Exercice 3.8

Les nombres quantiques n, l et m_l peuvent-ils avoir ensemble les valeurs suivantes ? Si oui, quelle sous-couche caractérisent-elles ?

	n	l	m_l		n	l	m_l
a)	2	0	0	f)	5	3	–3
b)	4	1	–2	g)	4	2	2
c)	3	1	–1	h)	2	3	3
d)	4	–1	0	i)	3	0	0
e)	2	0	–1	j)	5	2	–2

Solution

Les impossibilités sont les suivantes :
b) m_l ne peut être inférieur à –1 puisque $l = 1$.
d) l ne peut jamais avoir la valeur –1 (minimum : 0).
e) m_l ne peut être que nul, puisque $1 = 0$.
h) l ne peut être supérieur à 1 (maximum : $n - 1$) et, par voie de conséquence, m_l ne peut être égal à 3.

En conclusion : **a)** 2s - **b)** impossible - **c)** 3p - **d)** impossible - **e)** impossible - **f)** 5f - **g)** 4d - **h)** impossible - **i)** 3s - **j)** 5d.

Exercice 3.9

Dans un atome, combien d'électrons peuvent-ils être caractérisés par les valeurs suivantes d'un ou de plusieurs nombres quantiques :
a) $n = 4$ d) $n = 4$, $l = 0$, $m_s = +1/2$

b) $n = 3, l = 2$
c) $n = 3, m_l = 0$
e) $n = 5, l = 3, m_l = -1, m_s = -1/2$
f) $n = 3, m_s = +1/2$

Solution

Si seule la valeur n est donnée, il s'agit de la couche correspondante complète. Si, en outre, la valeur de l est donnée, il s'agit seulement, au sein de la couche correspondant à n, d'une sous-couche complète.

Si une valeur de m_l est donnée, il y correspond une case quantique (ou orbitale) mais, si l n'est pas précisé, cette case peut être présente dans plus d'une sous-couche.

Enfin, si la valeur de m_s est donnée, aucune des cases à envisager ne peut être occupée par plus d'un électron.

a) $2n^2 = 32$ - **b)** sous couche 3d : $(4l + 2) = 10$ - **c)** 6 (sous-couche 3s : 2, une case 3p : 2, une case 3d : 2) - **d)** 1 (4s) - **e)** 1 (une case 5f) - **f)** 9 (couche M, mais un seul électron par case).

Configurations électroniques

Exercice 3.10

Parmi les configurations électroniques suivantes, distinguez celles qui représentent un état fondamental ou un état excité, ainsi que celles qui sont impossibles.

1) Classez-les dans ces trois catégories.
2) Donnez l'état fondamental correspondant aux états excités.
3) Indiquez la raison qui rend certaines impossibles.

A) K, L, $3s^2$, $3p^2$, $4s^1$
B) K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^1$, $5s^2$
C) K, L, M
D) $1s^2$, $2s^2$, $2p^5$, $2d^1$
E) K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $4f^{14}$, $5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$, $6s^2$, $6p^3$
F) K, L, $3s^2$, $3p^6$, $3d^{11}$, $4s^2$, $4p^2$
G) K, L, $3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$, $3f^{14}$, $4s^2$, $4p^2$
H) 1s [↑↓], 2 s [↑↓], 2p [↑↓][ ][ ]
I) 1s [↑↓], 2 s [↑↓], 2p [↑↓][↑][↑]
J) K, L, 3s [↑↓], 3p [↑↓][↑↓][↑↓], 3d [↑↓][↑↓][↑][ ][ ], $4s^2$
K) K, 2s [↑], 2p [↑↓][↑][↑]
L) K, L, 3s [↑↑]
M) K, L, $3s^2$, $3p^6$, 3d [↑↓][↑][↑][↑][↑], $4s^2$

Solution

■ *Sur quelles bases peut-on distinguer les états fondamentaux, excités et impossibles ?*

L'état fondamental d'un atome est celui pour lequel son énergie est minimale. Cela suppose qu'un niveau ne reçoive des électrons que si les niveaux précédents (d'énergie plus basse) sont pleins, que dans un niveau incomplet la règle de Hund doit s'appliquer.

Un état est impossible si une règle ou un principe l'interdit : règles limitant les valeurs que peuvent prendre les nombres quantiques (et par là même interdisant l'existence de certains niveaux, par exemple 2f), principe d'exclusion de Pauli limitant la capacité d'accueil à tous les niveaux de l'organisation du nuage électronique (couches, sous-couches, cases quantiques).

Un état qui n'est ni fondamental ni impossible est un état excité : il ne viole aucune règle fondamentale, mais la distribution des électrons n'assure pas à l'atome l'énergie la plus basse possible.

Tous ces points sont-ils clairs ? Sinon, il vaudrait mieux effectuer d'abord une petite révision.

A) L'électron 4s pourrait trouver place en 3p, en perdant de l'énergie.

B) Le remplissage des niveaux est conforme à toutes les règles.

C) L'utilisation du symbole M signifie que la couche M ($n = 3$) est complète, y compris par conséquent la sous-couche 3d ; mais dans l'état fondamental celle-ci ne peut pas être complète sans que le niveau 4s ne soit occupé.

D) Un niveau d correspond à la valeur 3 pour le nombre l ; est-ce possible ?

E) Aucune anomalie (vérifiez-le attentivement).

F) L'une des sous-couches est surpeuplée…

G) Tous les niveaux indiqués existent-ils vraiment ?

H) La règle de Hund n'est pas respectée, ce n'est pas l'état fondamental.

I) Aucune anomalie.

J) Le niveau 3d ne présente pas la distribution la plus stable (règle de Hund).

K) L'un des électrons 2p (lequel ?) devrait se trouver en 2s.

L) Dans un atome il ne peut y avoir deux électrons dans le même état (même valeur des quatre nombres quantiques).

M) Aucune anomalie.

En conclusion *État fondamental* : B, E, I, M - *État excité* : A ($3p^3$, $4s^0$) - C ($3d^8$, $4s^2$) - H (les électrons 2p chacun dans une case) - J (en 3d, cinq électrons célibataires) - K ($2s^2$, $2p^3$) - *État impossible* : D (pas de niveau 2d) - F ($3d^{10}$, $4p^3$) - G (pas de niveau 3f) - L (principe d'exclusion).

Exercice 3.11

Si la configuration électronique $1s^2$, $2s^2$, $2p^5$, $3s^1$ est celle d'un atome neutre, quelle affirmation est inexacte ?

A) Le numéro atomique de cet atome est 10.

B) L'atome n'est pas dans sa configuration la plus stable.

C) L'atome doit recevoir de l'énergie pour passer à la configuration $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$.

D) L'atome contient deux électrons célibataires.

Solution

A) Exact. Pour un atome, le numéro atomique est égal au nombre de protons ou au nombre d'électrons ; celui-ci s'obtient en faisant la somme des exposants dans la formule qui traduit la configuration électronique (attention : il n'en serait pas de même s'il s'agissait d'un ion).

B) Exact. Le niveau 2p qui peut recevoir 6 électrons n'en a que 5, alors que la sous-couche 3s d'énergie plus élevée a déjà reçu un électron.

C) Inexact. Cette autre configuration correspond à l'état fondamental de l'atome, le plus stable car d'énergie minimale. Au contraire l'atome perdra de l'énergie en émettant un photon.

D) L'électron 3s est nécessairement célibataire le deuxième est l'un des cinq électrons 2p.

Exercice 3.12

Si les configurations électroniques :

➤ a) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$ ➤ b) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 4s^1$

sont celles de deux atomes neutres, ces trois affirmations sont-elles exactes ? Sinon, laquelle est fausse ?

A) (a) et (b) représentent deux éléments différents.

B) (a) représente le sodium.

C) Il faut fournir de l'énergie à l'atome pour passer de (a) à (b).

Solution

A) Inexact : s'agissant d'un atome neutre, le nombre d'électrons est égal au numéro atomique Z. Z état le même pour a et b, il s'agit du même élément.

B) Exact : Z = 11, il s'agit bien du sodium.

C) Exact : pour passer de l'état fondamental (a) à l'état excité (b).

Exercice 3.13

Déterminez la configuration électronique des espèces suivantes, en utilisant la règle de Klechkowski [*Cours 3.10.2*]. Y a-t-il des espèces isoélectroniques ?

Atomes :	B	Sr	Te	Os	Fr	Nb	Fe	Ge	Si	Ar
Ions :	Rb^+	Bi^{3+}	Ca^{2+}	S^{2-}	Br^-					

Vous avez à remplir les niveaux électroniques, dans l'ordre où ils sont indiqués par la règle, jusqu'à l'épuisement de votre provision d'électrons ; seul le dernier niveau utilisé peut rester incomplet. Il faut donc, en premier lieu déterminer le nombre d'électrons dont on dispose, égal à Z pour les atomes et à Z – Q pour les ions, Q étant la valeur algébrique de leur charge en unité électronique. Les valeurs de Z se trouvent dans l'Annexe E.

Une couche électronique peut être représentée globalement par son symbole usuel (K, L, M, etc.), mais à la condition qu'elle soit complète (y compris par exemple, le niveau 4f pour la couche N). Dans la formule électronique, on ne laisse pas les sous-couches dans l'ordre de la règle de Klechkowski ; on regroupe celles qui appartiennent à la même couche par ordre de *n* et *l* croissant. Une bonne précaution : vérifiez toujours que la somme des exposants est bien égale à Z (atomes) ou Z – Q (ions).

Solution

B (bore, Z = 5) : K, $2s^2, 2p^1$

Sr (strontium, Z = 38) : K, L, M, $4s^2, 4p^6, 5s^2$

Te (tellure, Z = 52) : K, L, M, $4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^4$

Os (osmium, Z =76) : K, L, M, N, $5s^2, 5p^6, 5d^6, 6s^2$

Fr (francium, Z = 87) : K, L, M, N, $5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 6s^2, 6p^6, 7s^1$

Nb (niobium, Z =41) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^3$, $5s^2$
Fe (fer, Z = 26) : K, L, $3s^2$, $3p^6$, $3d^6$, $4s^2$
Ge (germanium, Z = 32) : K, L, M, $4s^2$, $4p^2$
Si (silicium, Z = 14) : K, L, $3s^2$, $3p^2$
Ar (argon, Z = 18) : K, L, $3s^2$, $3p^6$
Rb^+ (rubidium, Z = 37) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$
Bi^{3+} (bismuth, Z = 83) : K, L, M, N, $5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$, $6s^2$
Ca^{2+} (calcium, Z = 20) : K, L, $3s^2$, $3p^6$
S^{2-} (soufre, Z = 16) : K, L, $3s^2$, $3p^6$
Br^- (brome, Z = 35) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$

Isoélectroniques (même configuration) : Ar, Ca^{2+}, S^{2-}

Exercice 3.14

Donnez la configuration électronique des espèces suivantes, en explicitant l'organisation de la couche externe (ou couche de valence) sous la forme de cases quantiques.
Atomes : K N Al I Mg Ions : H^+ In^{3+} F^-

Les conseils que vous avez reçus, pour l'exercice précédent, concernant l'établissement et la représentation des configurations électroniques, restent valables. La définition de la couche de valence doit être précisée : au sens strict, il s'agit de l'ensemble des électrons appartenant à la couche de nombre *n* le plus élevé, qui ne peuvent donc être, dans l'état fondamental, que des électrons s ou p. C'est la définition qui sera retenue ici, mais parfois on inclut dans la couche de valence les électrons d de la couche précédente.

Solution

Il s'agit essentiellement d'appliquer la règle de Hund [*Cours 3.10.4*].

K (potassium, Z = 19) : K, L, $3s^2$, $3p^6$, $4s^1$ [↑]
N (azote, Z = 7) ; $1s^2$, $2s^2$ [↑↓] , $2p^3$ [↑|↑|↑]
Al (aluminium, Z = 13) K, L, $3s^2$ [↑↓] $3p^1$ [↑| |]
I (iode, Z = 53) K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $5s^2$ [↑↓] , $5p^5$ [↑↓|↑↓|↑]
Mg (magnésium, Z = 12) : K, L, $3s^2$ [↑↓]
H^+ (hydrogène, Z = 1) : 1 s [ ]
F^- (fluor, Z = 9) : $1s^2$, $2s^2$ [↑↓] , $2p^6$ [↑↓|↑↓|↑↓]
In^{3+} (indium, Z = 49) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, 5s [↑↓] , 5p [↑| |]

Classification périodique

Exercice 3.15

Le tableau de la classification périodique comporte des zones correspondant à une sous-couche électronique déterminée (par exemple, la zone qui va de la case 5 à la case 10 correspond à la sous-couche 2p). Complétez le tableau suivant :

Zone	sous-couche	zone	sous-couche
Cases 19–20	……(a)	…… (e)	3d
Cases 39 à 48	…... (b)	…… (f)	5p
Cases 13 à 18	……(c)	……(g)	6s
Cases 58 à 71	……(d)	…… (h)	5f

(Un tableau de la classification périodique se trouve à la fin de ce livre).

Solution

On peut définir, dans le tableau périodique, des blocs (s, p, d et f) délimitant les régions où un certain type de sous-couche se remplit. Les zones dont il est question ici correspondent aux cases d'une même période qui se trouvent dans l'un de ces blocs. Exercez-vous à tracer ces blocs et à les nommer, par exemple sur un décalque d'une classification périodique.

En conclusion : **(a)** 4s - **(b)** 4d - **(c)** 3p - **(d)** 4f - **(e)** cases 21 à 30 - **(f)** cases 49 à 54 - **(g)** cases 55 et 56 - **(h)** cases 90 à 103.

Exercice 3.16

Déterminez la configuration électronique des espèces suivantes en la lisant sur le tableau de la classification périodique.

Atomes :	Mn	Tc	P	Gd	Ac	Zr	Rn	Kr	Ne
Ions :	Sn^{2+}	K^{+}	Se^{2-}	I^{-}	As^{3-}				

Vous avez à parcourir le tableau, ligne par ligne, jusqu'à ce que vous arriviez à la case de l'élément. Ce faisant, vous traverserez successivement les zones [Ex. 3.14] 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, etc. (dans le même ordre qu'en suivant la règle de Klechkowski). Les zones dont vous pouvez ressortir sont « pleines » ; seule celle qui contient la case de l'élément peut être incomplète, si cette case n'est pas la dernière de la zone.

La façon de tenir compte de la charge des ions, et celle d'établir la formule électronique ont été rappelées dans l'exercice 3.13. Rien ne vous empêche ensuite de vérifier que la règle de Klechkowski conduit au même résultat.

Solution

Mn (manganèse, Z = 25) : K, L, $3s^2$, $3p^6$, $3d^5$, $4s^2$
Tc (technétium, Z = 43) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^5$, $5s^2$
P (phosphore, Z = 15) : K, L, $3s^2$, $3p^3$
Gd (gadolinium, Z = 64) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $4f^7$, $5s^2$, $5p^6$, $5d^1$, $6s^2$
Ac (actinium, Z = 89) : K, L, M, N, $5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$, $6s^2$, $6p^6$, $6d^1$, $7s^2$
Zr (zirconium, Z = 40) K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^2$, $5s^2$
Rn (radon, Z = 86) : K, L, M, N, $5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$, $6s^2$, $6p^6$
Kr (krypton, Z = 36) K, L, M, $4s^2$, $4p^6$
Ne (néon, Z = 10) : K,L
Sn^{2+} (étain, Z = 50) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $5s^2$

K^+ (potassium, Z = 19) : K, L, $3s^2$, $3p^6$
Se^{2-} (sélénium, Z = 34) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$
I^- (iode, Z = 53) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $5s^2$, $5p^6$
As^{3-} (arsenic, Z = 33) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$

Exercice 3.17

1) Peut-on situer dans la classification périodique et identifier les éléments dont la configuration électronique se termine par le terme indiqué ? Si oui, dans quelle case se trouve-t-il et quel est son nom ?
a) …, $4s^2$ b) …, $5p^6$ c) …, $7s^1$ d) …, $3p^2$
2) Peut-on situer et identifier les éléments dont la configuration électronique comporte le terme indiqué, sans que ce soit le dernier ?
e) …, $3d^5$, … f) …, $4p^6$, … g) …, $5d^{10}$, … h) …, $5f^2$, …

Rappelez-vous que, conventionnellement, dans une formule électronique, on n'indique pas les sous-couches dans l'ordre donné par la règle de Klechkowski (ou par la lecture ligne à linge du tableau périodique). On les indique dans l'ordre des valeurs croissantes du nombre n *et, pour chaque valeur de* n*, dans l'ordre croissant du nombre* l.

Solution

■ *Dans le premier cas (question 1), le nombre d'électrons occupant les niveaux qui précèdent, dans la formule, celui qui est indiqué est-il connu avec certitude ? Dans le second cas (question 2), quelle signification accorder au fait que le niveau indiqué soit complet ou incomplet ?*

a) Avant $4s^2$, il peut y avoir 3d (plus ou moins plein) et peut correspondre à tous les éléments de Z = 20 à Z = 30.

b), c) et **d)** Ces trois éléments se trouvent nécessairement, et respectivement, dans les colonnes 18, 1 et 14, soit respectivement : Xe (Z = 54), Fr (Z = 87) et Si (Z = 14).

e) et **h)** Les niveaux indiqués sont incomplets, et cette particularité situe sans ambiguïté ces deux éléments, soit respectivement Mn (Z = 25) et Pa (Z = 91).

f) et **g)** Les deux niveaux indiqués étant complets, rien n'assure que ces deux éléments ne comportent pas des électrons sur les niveaux suivants. **f)** peut correspondre à tous les éléments dont Z > 36 - **g)** peut correspondre à tous les éléments dont Z > 80 - **h)** Pa (Z = 91).

Exercice 3.18

S'il existait un plus grand nombre d'éléments connus, il pourrait s'en trouver un en-dessous du polonium (Z = 84) dans le tableau périodique. Quels seraient son numéro atomique et sa configuration électronique ?

Dans la même hypothèse, où se trouverait l'élément de numéro atomique Z = 119 ? Quelle serait sa configuration électronique ?

Dans la 6e période, après la parenthèse des lanthanides (Z = 58 à 71), au cours de laquelle le niveau 4f se remplit, le niveau 5d (Z = 72 à 80) puis le niveau 6p (Z = 81 à 86) se remplissent successivement. Imaginez donc qu'après la série des actinides (Z = 90 à 103), les choses se passent de la même manière. Où se placerait l'élément 104 ? Où se terminerait le remplissage du niveau 6d, et où commencerait celui du niveau 7f ?

Solution

L'élément 104 se placerait en-dessous de Hf (Z = 72) ; le remplissage du niveau 6d serait terminé avec l'élément 112, en-dessous de Hg, puis les six éléments de Z = 113 à 118 se placeraient, dans le bloc p, en-dessous de la série Tl–Rn. L'élément situé en-dessous du polonium serait donc l'élément 116. L'élément 119, quant à lui, devrait alors se placer en-dessous de Fr (Z = 87), en premier élément d'une huitième période.

En dessous de Po : Z = 116 (K, L, M, N, O, $6s^2$, $6p^6$, $6d^{10}$, $7s^2$, $7p^4$).

Élément 119 : colonne 1, sous Fr (K, L, M, N, O, $6s^2$, $6p^6$, $6d^{10}$, $7s^2$, $7p^6$, $8s^1$).

Exercice 3.19

Associez à chacun des cas A, B et C une ou plusieurs des caractéristiques a, b, … g.

A) Deux éléments qui ont le même nombre d'électrons dans leur couche externe…

B) Deux éléments dont les électrons externes appartiennent à la même couche…

C) Deux nucléides ne différant que par le nombre de neutrons de leurs noyaux…

a) ont des propriétés identiques
b) ont des propriétés analogues
c) ont des propriétés différentes
d) sont dans le même « bloc » (s, p, d, f)
e) sont dans la même période
f) sont dans la même colonne
g) sont dans la même case

Les réponses résultent directement des principes qui sont à la base de l'organisation du tableau périodique : chaque élément, caractérisé par une valeur de Z, y possède une case ; les éléments qui ont des propriétés analogues se trouvent les uns en-dessous des autres (ce fut l'idée directrice de Mendeleiev) et le modèle de Bohr de l'atome leur attribue le même type de couche externe ; le remplissage progressif des niveaux s et p d'une couche, sur une même ligne, s'accompagne d'un changement très marqué des propriétés.

Solution **A)** b, d, f - **B)** c, e - **C)** a, g (ce sont des isotopes).

Exercice 3.20

Quels sont les éléments de la 4e période qui possèdent, dans leur état fondamental, deux électrons non appariés (célibataires) ? Quels sont ceux qui en possèdent trois ?

Jusqu'ici, nous avons surtout pris en considération le nombre d'électrons présents dans chaque sous-couche. Mais la distribution de ces électrons entre les cases d'une sous-couche p ou d incomplète n'est pas le fait du hasard. Elle est prévisible par l'application de la règle de Hund : les électrons occupent d'abord le plus grand nombre possible de cases, en restant célibataires, et ne s'apparient (par constitution de doublets) que s'ils sont plus nombreux que les cases de la sous-couche. Vous pourrez vous rendre compte que, de ce fait, au cours du remplissage progressif d'une sous-couche, le nombre d'électrons non appariés augmente, jusqu'à ce qu'il y en ait un dans chaque case, puis diminue.

Dessinez schématiquement les sous-couches de la manière habituelle, en juxtaposant autant de petits carrés qu'elles comportent de cases, puis remplissez-les progressivement.

Solution Deux électrons non appariés : Ti ($3d^2$, $4s^2$), Ni ($3d^8$, $4s^2$), Ge ($3d^{10}$, $4s^2$, $4p^2$), Se ($3s^{10}$, $4s^2$, $4p^4$) - Trois électrons non appariés : V ($3d^3$, $4s^2$), Co ($3d^7$, $4s^2$), As ($3d^{10}$, $4s^2$, $4p^3$).

Ionisation

Exercice 3.21

Parmi les ions suivants, lesquels ne sont pas l'ion « le plus stable » (ou « ion normal ») de l'élément correspondant ?
Li^- Al^{2+} S^{2-} K^+ Rb^{2+} Zn^{2+} Fe^{2+} Mn^{7+} Cl^{2-} I^- Ca^+ Ba^{2+}

Si le nombre d'électrons d'un atome varie, en plus ou en moins, il se transforme en ion : cation (positif) ou anion (négatif) et cette transformation met en jeu une certaine quantité d'énergie. A priori *un atome peut perdre un nombre quelconque d'électrons puisqu'il suffit de les enlever par un processus physique adapté. En revanche, il ne pourra gagner des électrons que s'il est capable de les accepter dans ses orbitales. Néanmoins, on dira que l'ion qui prend la configuration électronique du gaz rare le plus proche est l'ion le plus stable.*

■ *Sur quelles bases simples peut-on prévoir si un atome tend plutôt à perdre ou gagner des électrons, et quel est le nombre qu'il en perd ou en gagne le plus volontiers ?*

Les éléments des blocs s et p ont tendance à perdre leurs électrons externes s'ils en possèdent moins de quatre, et à compléter à huit leur couche externe s'ils en possèdent plus de quatre (ceux qui en possèdent quatre ne donnent pas d'ions). Ils tendent donc à prendre la configuration d'un gaz rare (8 électrons externes) : celui qui les précède dans la classification périodique s'ils deviennent un cation, et celui qui les suit s'ils deviennent un anion. Mais ils ne peuvent ni perdre plus d'électrons qu'il n'en ont dans leur couche externe, ni en gagner plus que le nombre de places libres dans cette dernière.

Les éléments du bloc d (éléments de transition) deviennent des cations, en perdant les deux électrons s de la dernière couche. Mais ils peuvent en outre perdre un ou plusieurs électrons d, de sorte qu'ils donnent souvent deux ou plusieurs ions stables.

Solution Les ions qui ne sont pas les plus stables sont : Li^- (ion stable Li^+), Al^{2+} (ion stable Al^{3+}), Rb^{2+} (ion stable Rb^+), Mn^{7+} (ion stable Mn^{2+}), Cl^{2-} (ion stable Cl^-), Ca^+ (ion stable Ca^{2+}).

Exercice 3.22

Les énergies de première et de deuxième ionisation du néon (Z = 10), du sodium (Z = 11) et du magnésium (Z = 12) sont les suivantes (en kilojoules par mole) :

	Ne	Na	Mg
1re ionisation	2 081	496	738
2e ionisation	3 952	4 562	1 451

On remarque que le sodium a la plus faible énergie de première ionisation et la plus forte énergie de deuxième ionisation. Comment cela peut-il s'expliquer, pour trois éléments qui se suivent dans la classification périodique ?

Solution

La première ionisation est la perte d'un premier électron ($A \rightarrow A^+$) et la seconde ionisation la perte d'un deuxième électron par le même atome ($A^+ \rightarrow A^{2+}$). Qualitativement, on peut observer que la première ionisation de Na concerne un électron seul sur une nouvelle couche (M), alors que la deuxième implique le départ de l'un des électrons d'une couche interne (L), qui sont plus près du noyau. Mais le départ du même électron de la couche L, lors de la première ionisation du néon, exige beaucoup moins d'énergie. Il faut donc trouver une explication pour les différences constatées entre des espèces isoélectroniques : Na^+ et Ne, ou Na et Mg^+. Quel est le facteur en cause ?

Il ne peut s'agir que de la force de l'interaction qui existe entre le noyau et l'électron considéré, dont une mesure est donnée par la valeur de la charge nucléaire effective (C.N.E.) calculée par rapport à cet électron [*Cours 4.4.2*]. Pour chacune des six espèces en discussion on trouve :

Ne $10 - [(0{,}85 \times 2) + (0{,}35 \times 7)] = 5{,}85$

Ne^+ $10 - [(0{,}85 \times 2) + (0{,}35 \times 6)] = 6{,}2$

Na $11 - [(1{,}00 \times 2) + (0{,}85 \times 8)] = 2{,}2$

Na^+ $11 - [(0{,}85 \times 2) + (0{,}35 \times 7)] = 6{,}85$

Mg $12 - [(1{,}00 \times 2) + (0{,}85 \times 8) + 0{,}35] = 2{,}85$

Mg^+ $12 - [(1{,}00 \times 2) + (0{,}85 \times 8)] = 3{,}2$

On constate que Na a la plus faible C.N.E. et Na^+ la plus forte, que celle de Na^+ est plus forte que celle de Ne, etc. D'une manière générale, le classement des six espèces selon leur C.N.E., par rapport à l'électron à arracher est le même que leur classement par rapport aux énergies d'ionisation correspondantes.

Les énergies d'ionisation sont d'autant plus grandes que la C.N.E. par rapport à l'électron considéré est forte.

Exercice 3.23

Les quatre séries de nombres ci-après représentent les énergies d'ionisation successives (en électronvolts par atome) de quatre éléments : calcium (Ca), gallium (Ga), germanium (Ge) et potassium (K), représentés, dans un ordre à déterminer, par les lettres A, B, C et D. L'examen de ces valeurs vous permet-elle d'attribuer à chaque élément ses énergies d'ionisation ?

	1re ionisation	2e ionisation	3e ionisation	4e ionisation
A	6,11	11,9	50,9	67,1
B	7,90	15,9	34,2	45,7
C	6,00	20,5	30,7	64,2
D	4,34	31,6	45,7	60,9

Solution

Les quatre éléments sont dans la même période, et leurs numéros atomiques les classent dans l'ordre K, Ca, Ge, Ga. L'énergie de la première ionisation augmente de gauche à droite dans une période (avec cependant quelques irrégularités dans cette progression) et ceci permet déjà d'ébaucher un classement, avec un doute possible pour les deux valeurs proches 6,00 et 6,11.

Dans trois des séries horizontales de valeurs on observe un saut important des énergies d'ionisation, soit pour la deuxième ionisation (D), soit pour la troisième (A), soit pour la quatrième (C) ; pour B la progression est plus régulière. Ces sauts importants peuvent être mis en relation avec le nombre d'électrons externes de l'atome, puisqu'ils correspondent à l'arrachement d'un électron de l'avant-dernière couche, après épuisement des électrons externes [*Ex. 3.22*].

En fonction de l'énergie de première ionisation, on peut être certain que D est le potassium, et la valeur élevée de l'énergie de deuxième ionisation le confirme (même cas que Na, exercice précédent). Les mêmes critères permettent d'identifier A à Ca (deux électrons externes $4s^2$, la troisième ionisation enlève un électron de la couche M), B à Ge (quatre électrons externes $4s^24p^2$, les quatre premières ionisations concernent la couche externe) et C à Ga (trois électrons externes $4s^24p^1$, d'où une énergie de quatrième ionisation très élevée).

Exercice 3.24 Rayon atomique

Dans chacune des quatre séries suivantes, classez les éléments dans l'ordre croissant du rayon de leurs atomes.

a) Cs, F, K, N, Li
b) Ba, Cl, I, Sn, Sr
c) Al, In, F, O, Si, S
d) Al, Ca, Fr, Mg, Rb, S

Le rayon atomique varie de façon régulière dans une période (sauf à l'intérieur d'une série d d'éléments de transition), ou dans une colonne du tableau périodique. Par contre, il n'est pas aisé de comparer les rayons d'atomes situés sur une oblique. Essayez donc de relier les éléments proposés dans chaque série par un « parcours » formé uniquement de verticales et d'horizontales. Exemple : pour la série a), Cs, K, Li (colonne 1), puis Li, N, F (ligne 2).

Solution **a)** F < N < Li < K < Cs - **b)** Cl < I < Sn < Sr < Ba - **c)** F < O < S < Si < Al < In - **d)** S < Al < Mg < Ca < Rb < Fr.

Exercice 3.25 Caractères des éléments

Associez les éléments de la liste 1 à 10 avec les définitions de la liste A à N (un élément peut recevoir plusieurs de ces définitions et une définition peut convenir à plusieurs éléments).

1 Soufre
2 Krypton
3 Fer
4 Azote
5 Césium
6 Germanium
7 Chlore
8 Zinc
9 Silicium
10 Vanadium

A possède deux électrons p célibataires
B possède une couche externe de huit électrons
C un métal (non alcalin)
D un non-métal
E un gaz rare (ou gaz noble)
F le plus gros atome de la liste
G l'élément le moins électronégatif de la liste
H possède une case vide dans sa couche externe
I un métal alcalin
J un élément de transition
K l'élément le plus électronégatif de la liste
L possède trois électrons célibataires
M le plus léger des éléments où la couche M est complète
N un halogène

Solution **1**) A, D - **2**) B, E - **3**) C, J - **4**) D, L - **5**) F, G, I - **6**) A, D, H - **7**) D, K, N - **8**) C, J, M - **9**) A, H - **10**) C, J, L.

Exercice 3.26 Dimension moléculaire

Quels devraient être la longueur et le diamètre d'une boite cylindrique aux dimensions exactes d'une molécule de dichlore Cl_2 ?
(Une table des rayons atomiques se trouve dans l'Annexe F).

La molécule de dichlore est constituée de deux atomes, considérés comme sphériques, partiellement encastrés l'un dans l'autre, de sorte que la distance entre leurs deux centres (noyaux) est inférieure à la somme des rayons de ces deux sphères. Elle a donc une symétrie de révolution cylindrique, et peut effectivement se loger dans une enveloppe cylindrique. Le diamètre de cette enveloppe est égal au diamètre apparent d'un atome de chlore et sa longueur est égale à la distance entre les noyaux plus le double du rayon atomique.

Solution

L'encombrement apparent d'un atome est défini par son rayon de van der Waals R ; celui du chlore vaut 0,18 nm. La distance entre les deux noyaux de la molécule de dichlore est égale, par définition, au double du rayon de covalence r du chlore, qui vaut 0,099 nm.

Le diamètre de la molécule est donc $2R = 0{,}18 \times 2 = 0{,}36$ nm.

La longueur « hors tout » de la molécule est $(2R + 2r) = 0{,}36 + 0{,}198 = 0{,}558$ nm (arrondie à 0,56 nm).

Exercice 3.27 Rayons de covalence

La longueur de la liaison H–Br est 0,151 nm et celle de la liaison H–H est 0,074 nm. Peut-on en déduire la longueur de la liaison Br–Br dans le dibrome ?

Il s'agit d'une application du principe de l'additivité des rayons de covalence dans une molécule mixte. La seule donnée directement utilisable est la longueur de la liaison H–H, puisqu'il s'agit d'une molécule symétrique et que la longueur de la liaison y est, par définition, le double du rayon de covalence de l'hydrogène. Le reste en découle…

Solution

La longueur de la liaison H–Br est la somme des rayons de covalence de H et de Br. Si on connaît celui de H, on peut donc calculer celui de Br et la longueur de la liaison Br–Br en est le double.

Rayon de covalence de H : 0,074 / 2 = 0,037 nm

Rayon de covalence de Br : 0,151 – 0,037 = 0,114 nm

Longueur de la liaison Br–Br : 0,114 × 2 = 0,228 nm

CHAPITRE 4

Liaison chimique – Structure électronique des molécules

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière du chapitre 5 de la 6e édition du Cours de *Chimie Physique*.

PRÉALABLES

- La matière du chapitre 3 (essentiellement la configuration des couches externes).
- L'existence de liaisons doubles et triples (distinction entre électrons σ et π).
- La notion d'états de valence multiples pour les éléments.
- La représentation conventionnelle de la structure électronique des édifices covalents, molécules ou ions (structures de Lewis).
- L'existence des structures à électrons non localisés, et leur description à l'aide de formes mésomères en résonance.
- La polarisation des liaisons.

SAVOIR-FAIRE

- Imaginer et représenter la structure électronique (structure de Lewis) d'un composé covalent, connaissant sa formule moléculaire.
- Dénombrer et localiser, dans un édifice covalent, les électrons σ et π, les électrons non liants et les orbitales vacantes.
- Écrire deux ou plusieurs formes mésomères pour décrire une molécule ou un ion comportant des électrons non localisés.

Vous trouverez, si vous en avez besoin :
- Une liste des éléments, avec leurs numéros atomiques, dans l'Annexe E.
- Une table des rayons atomiques dans l'Annexe F.
- Une table d'électronégativités dans l'Annexe G.
- Un tableau de la classification périodique en fin de volume.

Liaison

Exercice 4.1

Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ?
A) Un atome déjà lié peut encore avoir un ou des électrons non appariés, une ou plusieurs orbitales vides, ou encore un ou des doublets libres.

B) Contrairement aux composés ioniques, les composés covalents ne présentent pas de charges électriques sur leurs atomes.
C) La configuration électronique d'un élément dans son état fondamental ne permet pas toujours d'expliquer la formation de tous ses composés.
D) Un atome forme autant de liaisons qu'il possède d'électrons non appariés.
E) Un état de valence peut comporter soit plus, soit moins, d'électrons non appariés que l'état fondamental.
F) Les trois éléments susceptibles d'être présents dans une couche externe : électron célibataire, doublet, orbitale vide, peuvent éventuellement servir à former une liaison.

Voici pour chaque cas un exemple dont l'examen devrait, si nécessaire, vous conduire à la bonne réponse ou lever vos hésitations.

A) Considérez, par exemple, le cas des molécules NO, BF_3 et H_2O.

B) Comment peut-on décrire la molécule HCl, ou le composé que forment ensemble BF_3 et NH_3 ?

C) Comment la configuration électronique du carbone et l'existence de la molécule de méthane CH_4 peuvent-elles êtres conciliées ?

D) L'azote a trois électrons non appariés : connaissez-vous des composés dans lesquels il forme plus de trois liaisons ? et moins de trois liaisons ?

E) Comment construiriez-vous la molécule CH_4 ?

F) Un retour sur les exemples déjà proposés vous donnera les réponses.

Solution A) Vrai - Doublets libres ou orbitales vides : c'est fréquent ; électron célibataire : oui si le nombre total d'électrons est impair (NO : 11 électrons de valence).
B) Faux - Les atomes d'électronégativités différentes, unis par une liaison polarisée, portent des charges partielles : la formation d'une coordinence s'accompagne de l'apparition de charges formelles.
C) Vrai - Souvent, pour justifier l'existence de composés, on doit distribuer les électrons externes autrement qu'ils ne le sont dans l'état fondamental (états de valence).
D) Faux - L'azote forme deux liaisons dans NO et quatre dans NH_4^+.
E) Vrai - Dans CH_4, l'état de valence du carbone possède 4 électrons célibataires ; il n'en possède que 2 à l'état fondamental.
F) Vrai - *cf.* exemples dans les autres questions.

Exercice 4.2

L'ion Ag^+, en présence d'ammoniac NH_3, donne un complexe de formule $[Ag(NH_3)_2]^+$. Comment les deux liaisons Ag–NH_3 se forment-elles ? Quelles sont les charges présentes dans ce complexe ?

■ *Quelles sont les possibilités de liaison que possède la molécule d'ammoniac ? En conséquence, quel est le mode de liaison qui intervient entre Ag^+ et NH_3 ? Quels en sont les effets en ce qui concerne la répartition des charges entre Ag et N ?*

Solution

L'azote de l'ammoniac possède un doublet libre qui représente sa seule possibilité de liaison. Un seul schéma est donc possible : celui de deux coordinences, dans lesquelles les atomes d'azote

des deux molécules d'ammoniac sont les donneurs et Ag^+ l'accepteur, grâce à deux orbitales vides des niveaux 5 s et 5 p.

$$H_3N : \square \overset{+}{Ag} \square : NH_3 \rightarrow (H_3N{-}Ag{-}NH_3)^+$$

Dans ce schéma donneur-accepteur, il y a un perdant et un gagnant en densité électronique : formellement le donneur, qui partage son doublet avec l'accepteur, perd la moitié de deux électrons, soit l'équivalent d'une charge électronique (– 1), et se retrouve avec un excédent de charge positive (+ 1). Inversement, l'accepteur gagne une charge – 1. Dans le cas présent, l'ion argent reçoit deux charges – 1, mais il portait initialement une charge + 1 de sorte que sa charge résultante est – 1 :

$$H_3\overset{+}{N}{-}\overset{-}{Ag}{-}\overset{+}{N}H_3$$

Ces charges sont dites « formelles » car elles résultent de l'application d'un schéma théorique et elles n'expriment pas une réalité. Mais la règle de conservation des charges est satisfaite : la réaction a eu lieu entre deux molécules neutres et un ion portant une charge + 1 et la charge globale du complexe est bien + 1 également.

■ *Quel est le facteur qui vient modifier la répartition des charges et dont la prise en compte permet d'approcher un peu mieux la réalité ?*

N est plus électronégatif que Ag (respectivement 3,0 et 1,9). Les liaisons N–Ag sont donc polarisées et cette polarisation, si elle intervenait seule, ferait apparaître des charges fractionnelles δ– sur N et δ+ sur Ag. Les charges réelles sont donc inférieures en valeur absolue aux charges formelles, mais on se trouve en présence de deux effets dont il n'est pas possible de prévoir avec précision la résultante.

La seule certitude est que la charge globale du complexe est + 1, ce que l'on veut signifier en l'écrivant $[Ag(NH_3)_2]^+$.

En conclusion Deux coordinences N–Ag ; charges formelles : + 1 sur chaque azote et – 2 sur Ag, réduite à – 1 par le fait qu'il portait initialement une charge + 1 ; charges réelles inférieures en valeur absolue à ces valeurs, en raison de la polarisation des liaisons.

Structure électronique (Lewis)

Exercice 4.3

Établissez les structures électroniques (structures ou formules de Lewis) des molécules ou ions suivants en utilisant les règles générales de construction. Pour simplifier, on a repéré l'atome occupant une position centrale dans la molécule en le soulignant ; tous les autres atomes lui sont directement liés.

a) $\underline{Kr}F_6$ b) $\underline{C}OS$ c) $\underline{C}H_2Cl_2$ d) $Cl\underline{N}O$ e) $\underline{B}F_3$ f) $\underline{S}F_2$
g) $\underline{Se}F_4$ h) $H_3\underline{S}^+$ i) $H\underline{S}^-$ j) $\underline{Si}O_2$ k) $\underline{C}OCl_2$ l) $\underline{S}OCl_2$

Quelques exemples vous rappelleront, si nécessaire, la marche à suivre.

➤ PCl_3

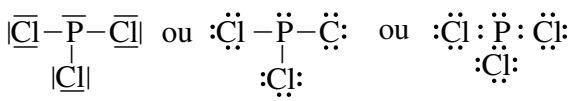
Si la structure géométrique de la molécule n'est pas donnée, la première règle consiste à positionner au centre de l'édifice l'atome le moins électronégatif, ici le phosphore, parce que c'est l'atome qui forme le plus facilement le plus grand nombre de liaisons par mise en commun de ses électrons. Les atomes de chlore lui sont directement liés.

La deuxième règle consiste à dénombrer les électrons de valence : 5 pour le phosphore et 7 par atome de chlore, soit un total de 26 électrons de valence. La structure de Lewis devra donc faire apparaître 13 doublets. Ces doublets peuvent être des doublets de liaisons ou des doublets libres.

La troisième règle consiste à placer un doublet de liaison entre chaque atome directement lié : le doublet pouvant être représenté soit par deux points, soit par un tiret. On place ainsi 1 doublet de liaison entre le phosphore et chacun des chlores, soit 3 doublets, il reste 10 doublets à positionner.

La quatrième règle est la règle de l'octet ; à part le bore qui peut se contenter de 3 doublets, tous les atomes de la deuxième période suivent cette règle. Pour les périodes suivantes, on observe des écarts car les atomes sont plus gros et ils peuvent accepter davantage de voisins et donc davantage d'électrons dans leur cortège électronique. En appliquant cette règle on commence par attribuer 3 doublets libres à chaque chlore qui complète ainsi son octet, puis le dernier doublet est donné au phosphore qui possède donc aussi un octet.

La structure, ou formule de Lewis, de la molécule est donc :

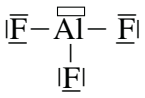


Dans la suite, on utilisera uniquement les formules avec des tirets, mais il est facile de passer à l'autre écriture en remplaçant chaque tiret par deux points. Pour la clarté des formules, il est cependant préférable d'utiliser la notation en tiret pour les doublets de liaison, en particulier dans le cas des liaisons multiples.

➤ AlF_3

L'aluminium occupe ici la position centrale. Comme l'atome de bore, qui est dans la même colonne, il peut se contenter de 3 doublets, ce qui est impossible pour le fluor.

De combien d'électrons de valence disposons-nous pour construire la structure ? 3 pour l'aluminium et 7 par atome de fluor, soit un total de 24 électrons de valence. La structure devra donc faire apparaître 12 doublets. Les atomes de fluor suivant impérativement la règle de l'octet, possèderont donc chacun 1 doublet de liaison et 3 doublets libres. L'atome d'aluminium (3ème période) avec un environnement de 3 doublets n'obéit pas à la règle de l'octet. C'est un atome déficient en électrons : il présente une lacune électronique (une orbitale vide), représentée par un rectangle.

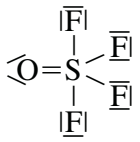
La structure ainsi construite s'écrit : 

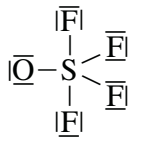
➤ SOF_4

Le soufre est l'atome le moins électronégatif, de plus il appartient à la période suivante de celle des deux autres atomes, il ne faut donc pas hésiter, c'est lui qui occupera la position centrale dans la molécule, car c'est l'atome le plus gros et il pourra s'entourer d'un grand nombre de voisins. L'oxygène et les fluors lui seront directement liés.

Comptons les électrons de valence : 6 pour le soufre, 6 pour l'oxygène et 7 pour chaque fluor, soit un total de 40 électrons de valence. Il va falloir placer 20 doublets. Le soufre est lié à 5 voisins, nous plaçons donc 5 doublets de liaison pour construire l'édifice moléculaire. Les fluors obéissent à la règle de l'octet ; nous complétons leur cortège électronique par 3 doublets libres, ce qui engage 12 doublets supplémentaires. Il nous reste 3 doublets pour terminer cette structure. L'oxygène, atome de la deuxième période doit compléter son octet. Nous savons qu'un oxygène

peut donner des liaisons simples ou doubles, ce qui nous conduit aux deux possibilités suivantes :





Ces deux structures sont donc possibles : laquelle est la plus stable ? Pour répondre à cette question nous allons faire appel à une règle supplémentaire, liée aux charges formelles sur les atomes, qui dit que les structures les plus stables sont celles dans lesquelles les charges formelles sont les plus petites possibles.

Rappelons comment se calculent ces charges formelles : soit un atome, avec *nv* électrons de valence, *nl* liaisons et *nd* doubles libres. On lui attribue, dans la molécule, 1 électron par doublet de liaison et 2 électrons par doublet libre. Sa charge formelle *q* est donc :

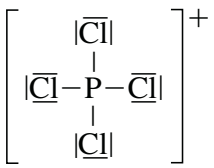
$$q = nv - (nl + 2\,nd)$$

Dans les deux structures la charge formelle sur les fluors est nulle. Dans la première, la charge sur l'oxygène est égale à zéro, de même sur le soufre. Dans la deuxième structure, la charge sur l'oxygène vaut – 1 et celle sur le soufre + 1. En suivant la règle énoncée plus haut c'est la première structure qui est la plus stable.

➤ PCl_4^+

Le phosphore est situé au centre de la molécule et il est lié aux chlores. En tenant compte de la charge positive (un électron de moins !) le nombre d'électrons à distribuer est $5 + 4 \times 7 - 1 = 32$, soit 16 doublets. Les quatre liaisons en mobilisent déjà 4, auxquels on rajoute 4 fois 3 doublets libres sur les chlores. C'est terminé ! Le phosphore possède un octet constitué par les 4 doublets de liaison. Sa charge formelle est égale à + 1, celle des chlores est nulle.

La structure de Lewis est unique :

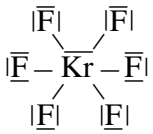


Vous devriez maintenant être capable de traiter tous les cas qui vous sont proposés. N'oubliez jamais de vérifier le nombre d'électrons de la couche de valence des atomes en vous aidant de la classification périodique.

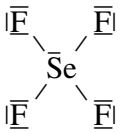
Solution

Dans les formules de Lewis qui suivent tous les doublets sont représentés. Vous trouverez parfois des structures dans lesquelles les 3 doublets libres d'halogènes terminaux ne sont pas donnés, ou encore dans lesquelles les deux doublets libres d'un oxygène doublement lié ne sont pas représentés : attention il faut les inclure dans le décompte des doublets !

a)



g)



b) $\langle\overline{\underline{O}}=C=\overline{\underline{S}}\rangle$

c) $H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{|\underline{Cl}|}{|}}{C}}-\overline{\underline{Cl}}|$

d) $|\overline{\underline{Cl}}-\overline{N}=\overline{\underline{O}}\rangle$

e) $|\overline{\underline{F}}-\underset{\underset{|\underline{F}|}{|}}{B}-\overline{\underline{F}}|$

f) $|\overline{\underline{F}}-\overline{\underline{S}}-\overline{\underline{F}}|$

h) $\left[H-\underset{\underset{H}{|}}{\overline{S}}-H\right]^{+}$

i) $(H-\overline{\underline{S}}|)^{-}$

j) $\langle\overline{\underline{O}}=Si=\overline{\underline{O}}\rangle$

k) $\langle\overline{\underline{O}}=\underset{\underset{|\underline{Cl}|}{|}}{C}-\overline{\underline{Cl}}|$

l) $\langle\overline{\underline{O}}=\underset{\underset{|\underline{Cl}|}{|}}{\overline{S}}-\overline{\underline{Cl}}|$ ou $|\overline{\underline{O}}-\underset{\underset{|\underline{Cl}|}{|}}{\overline{S}}-\overline{\underline{Cl}}|$

Exercice 4.4

Écrivez les structures de Lewis des molécules ou ions suivants (le symbole souligné est celui de l'atome central).

a) $\underline{B}F_4^-$	d) $\underline{Se}F_6$	g) $\underline{As}Cl_3$	j) $\underline{P}Cl_6^-$	m) $\underline{Xe}F_2$
b) $\underline{Xe}F_4$	e) $\underline{I}Cl_3$	h) $\underline{C}H_3^-$	k) $\underline{S}O_2$	n) $\underline{C}H_3^+$
c) $H\underline{C}N$	f) $\underline{Sb}F_5$	i) $\underline{Te}Br_6$	l) $\underline{N}O_2F$	o) $\underline{I}F_5$

Peut-être commencez-vous à pouvoir répondre directement à ce genre de question ? N'oubliez jamais de commencer par dénombrer les électrons de valence.

Solution

Pour alléger les formules ci-après, les trois doublets libres des halogènes liés à l'atome central ne sont pas représentés.

a) $\left[\begin{array}{ccc} F & & F \\ & B & \\ F & & F \end{array}\right]^{-}$

b) $\begin{array}{ccc} F & & F \\ & \overline{\underline{X}}e & \\ F & & F \end{array}$

c) $H-C\equiv\overline{N}$

f) $\begin{array}{ccc} F & & F \\ & Sb & \\ F & F & F \end{array}$

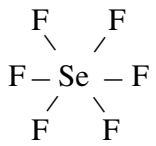
g) $Cl-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overline{As}}-Cl$

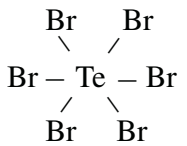
h) $\left[H-\underset{\underset{H}{|}}{\overline{C}}-H\right]^{-}$

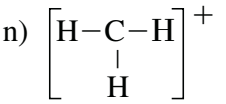
k) $\langle O=\overline{S}-\overline{\underline{O}}|$

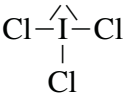
l) $|\overline{\underline{O}}-\underset{\underset{F}{|}}{N}=\overline{\underline{O}}\rangle$

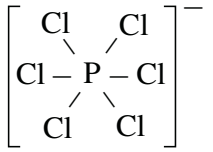
m) $F-\overset{\langle\rangle}{\underline{X}e}-F$

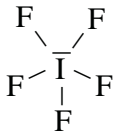
d) 

i) 

n) 

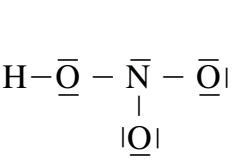
e) 

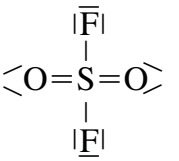
j) 

o) 

Exercice 4.5

Les formules de Lewis suivantes correspondent-elles effectivement aux formules moléculaires indiquées (molécules ou ions) ? Si elles sont incorrectes, rectifiez-les.

a) HNO_3 

d) SO_2F_2 

b) $(SbF_3)^{2-}$

e) CO_2

c) NCl_3

f) H_2NCl

■ *Pour quelles raisons la formule de Lewis d'une molécule ou d'un ion peut-elle être inexacte ou incorrecte, voire impossible ? Comparez les raisons que vous aurez trouvées avec la liste ci-après.*

- Nombre des liaisons formées par un atome non conforme à l'une des « valences » possibles de l'élément, notamment supérieur au nombre maximal possible de liaisons.
- Nombre total d'électrons dans la couche externe d'un atome supérieur au maximum possible (attention : ce maximum n'est pas le même pour les éléments de la première période, de la deuxième et des suivantes).
- Nombre total d'électrons externes dans la molécule ou l'ion différent de la somme des nombres d'électrons externes des atomes qui les constituent (compte-tenu de l'existence d'une charge pour les ions).
- Électrons célibataires non employés, alors que le nombre total d'électrons externes est pair.

Examinez maintenant les formules proposées, en fonction de ces critères.

Solution

a) Inexacte. Il y a deux électrons en trop (ce serait la formule d'un ion HNO_3^{2-}). La formule correcte est $H-\underline{\overline{O}}-\underset{\underset{|\underline{O}|}{|}}{N}=O\rangle$.

b) Il manque deux électrons (ce serait la formule de SbF_3). La formule correcte est $\left[|\underline{\overline{F}}-\underset{\underset{F}{|}}{\overset{\langle\rangle}{Sb}}-\underline{\overline{F}}|\right]^{-2}$.

c) Inexacte. L'azote ne peut avoir dix électrons dans sa couche externe ; le chlore n'a pas la valence 2. La formule correcte est $|\underline{\overline{Cl}}-\underset{\underset{|\underline{Cl}|}{|}}{\overline{N}}-\underline{\overline{Cl}}|$.

d) Exacte. Aucune anomalie ; c'est l'une des deux formules de Lewis possibles.

e) Inexacte. Il ne doit pas subsister deux électrons célibataires sur les oxygènes. La formule correcte est $\langle O=C=O\rangle$.

f) Inexacte. H ne peut avoir quatre électrons externes (et ne peut donc pas former deux liaisons). La formule correcte est $H-\underset{\underset{H}{|}}{\overline{N}}-\underline{\overline{Cl}}|$.

Exercice 4.6

Les espèces suivantes, molécules ou ions, peuvent-elles exister ? Sinon, pour quelle raison ?

a) NF_5	d) $CHCl_3$	g) BF_3^+	j) AlH_4^-
b) XeF_3	e) SF_6	h) CH_4^-	k) ClF_3O_2
c) $AsCl_5$	f) IF_6	i) CO_3^{2-}	l) SO_4

Il s'agit de déterminer s'il est possible de « construire » ces édifices covalents, compte tenu des possibilités de former des liaisons qui caractérisent chacun des éléments concernés.

■ *Quelles sont les raisons qui peuvent, a priori, conduire à une impossibilité ? Pensez surtout à ce que doivent pouvoir offrir deux atomes qui se lient, et à ce qui détermine le nombre des liaisons possibles pour un atome.*

Pour chaque liaison à former, il faut *soit* deux électrons célibataires, *soit* une orbitale vide et un doublet libre. Les impossibilités résultent :

– de l'absence d'une orbitale vide susceptible d'être offerte à un atome (ou un ion) qui ne possède que des doublets ;

– de l'absence, dans la couche externe d'un atome, d'orbitales vides permettant de désapparier un ou plusieurs doublets de l'état fondamental (création d'un « état de valence » différent), afin de former un plus grand nombre de covalences.

Solution

a) N possède cinq électrons de valence ($2s^2$, $2p^3$) ; existe-t-il un état possible dans lequel N formerait cinq liaisons N–F ?

b) La couche externe de Xe ($5s^2$, $5p^6$) comporte quatre doublets (un octet). Dans l'état fondamental il ne peut donc pas se lier au fluor qui ne possède pas d'orbitale vide mais un électron non apparié. Peut-il néanmoins se lier à trois atomes de fluor ?

c), d), e) Dans ces trois cas l'atome central (As, C ou S) possède un nombre d'électrons de valence égal à celui des liaisons que l'on voudrait former. Mais ils ne sont pas tous non appariés. La question est donc de savoir si ces atomes peuvent néanmoins former autant de liaisons.

f) L'iode possède sept électrons de valence ($5s^2$, $5p^5$) ; il n'est pas nécessaire de réfléchir très longtemps pour savoir s'il peut former six liaisons.

g) Il faut construire trois liaisons : a-t-on suffisamment d'électrons pour le faire ?

h), i), j) Veillez à respecter la règle de l'octet (ou du duet pour H) lorsqu'elle est obligatoire (deuxième période).

k) Cl est nécessairement l'atome central ; ni O, ni F ne peuvent former suffisamment de liaisons car ils ne respecteraient plus la règle de l'octet et ils sont trop petits pour s'entourer d'autant de voisins.

l) SO_4^{2-} existe, c'est un ion sulfate. Peut-on, avec deux électrons en moins assurer la liaison de S avec quatre O ?

Possibles : c, d, e, i, j, k – Impossibles : a, b, f, g, h, l

a : Viole la règle de l'octet - **b** : Xe ne peut avoir qu'un nombre pair de voisins ayant, eux, un nombre impair d'électrons - **f** : il resterait un électron inemployé - **g** : la molécule n'a que 5 électrons, elle ne peut pas former 3 doublets de liaison - **h** : C viole la règle de l'octet - **l** : il manque deux électrons pour que les quatre atomes d'oxygène liés au soufre soient entourés d'un octet.

Exercice 4.7

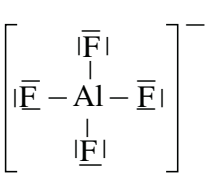
Dénombrez, dans les structures suivantes, les doublets liants σ ou π, les doublets non liants (doublets n) et les orbitales vides présents dans les couches externes.

a) AlF_4^- b) CCl_2 c) SiO_2 d) H_2Te
e) $CH_3–CH_2^+$ f) $H_2C{=}CH–CH{=}O$ g) $O{=}CCl_2$ h) $H_3C–CO–CH_2^-$

La difficulté peut provenir du fait que dans ces formules, écrites de manière usuelle, les doublets libres ne sont pas indiqués, non plus que la plupart des liaisons simples (σ). Pour les composés a, b, c et d vous devrez sans doute écrire d'abord les formules de Lewis correspondantes [Ex. 4.4]. Mais vous devriez pouvoir travailler de tête sur les composés e, f, g et h. Essayez…

Solution

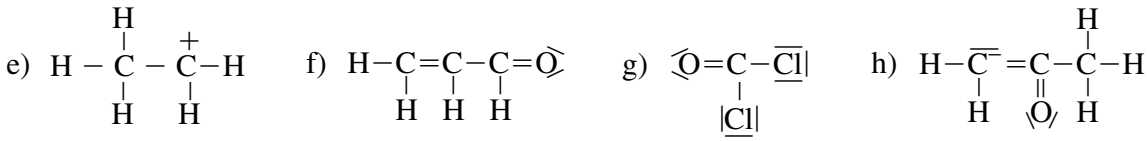
Les formules développées de Lewis sont :

a) 

b) $Cl - \overline{C} - Cl$

c) $\langle O{=}Si{=}O \rangle$

d) $H-\underline{\overline{Te}}-H$



Il ne reste plus qu'à compter…

Solution

	a	b	c	d	e	f	g	h
Doublets σ	4	2	2	2	6	7	3	8
Doublets π	—	—	2	—	—	2	1	1
Doublets n	12	7	4	2	—	2	8	3
Orbitales vides	—	1	—	—	1	—	—	—

Mésomérie

Exercice 4.8

Établissez les structures électroniques (formules de Lewis) des molécules ou ions suivants. Lorsque le cas se présente, écrivez les diverses formes mésomères qui les décrivent ; quelle idée peut-on se faire de la structure réelle de ces molécules ou de ces ions ?

a) N_2O, NO, NO_2, NO_2^+, NO_2^-, NO_3^- (N toujours atome central)

b) SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} (S ou P atome central)

c) Tous les ions possibles de formule générale $(ClO_n)^-$ (Cl atome central)

Les types de situations qui peuvent se présenter à propos de ces exemples ont, pour la plupart, déjà été rencontrés dans les exercices précédents [Ex. 4.3 à 4.6]. Vous devez donc, à titre de vérification, pouvoir répondre aux questions suivantes.

■ *Dans le cas des ions, faut-il enlever, ou ajouter, le nombre d'électrons correspondant à leur charge sur l'atome central, sur un autre atome ou simplement au nombre total d'électrons avant d'écrire la structure ?*

■ *Comment calcule-t-on les charges formelles sur les atomes de la molécule ? Ces charges ont-elles une signification physique particulière ?*

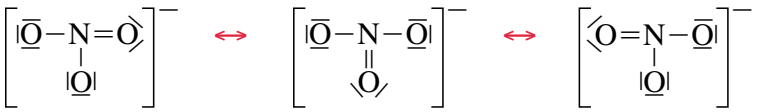
■ *Quel critère, lié aux charges formelles, pouvez-vous utiliser pour comparer les stabilités relatives de plusieurs formes mésomères ?*

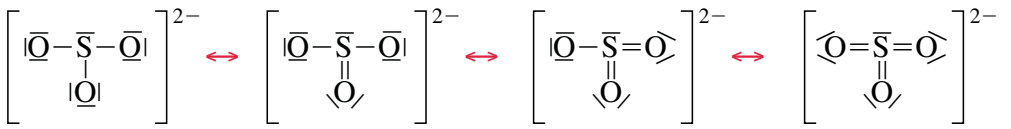
Solution

• N_2O

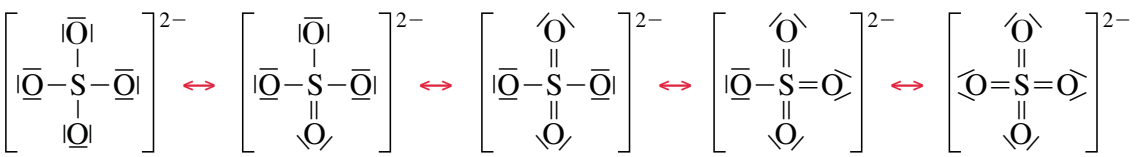
• NO (nombre total d'électrons impair)

• NO_2 (nombre total d'électrons impair)

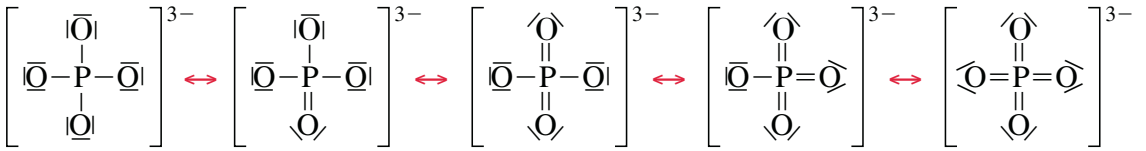
- NO_2^+
- NO_2^-
- NO_3^- 
- SO_3^{2-} (sans écrire toutes les permutations possibles)

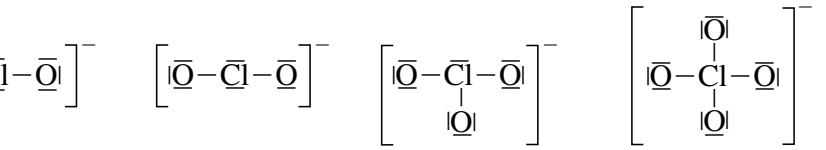


- SO_4^{2-}



- PO_4^{3-}



- ClO_n^- 

(Pour les ions ClO_2^-, ClO_3^- et ClO_4^-, une seule structure est indiquée, mais on peut en écrire respectivement trois, quatre et cinq, sur le même schéma que dans les cas précédents).

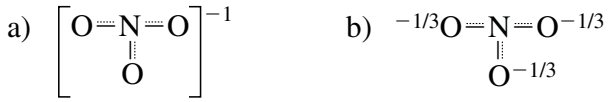
Avez-vous remarqué que les ions P^{3-}, S^{2-} et Cl^- ont la même configuration électronique (ils sont « isoélectroniques ») ? Par suite, les ions qu'ils forment avec un même nombre d'oxygènes, comme PO_4^{3-}, SO_4^{2-} et ClO_4^-, sont eux aussi isoélectroniques ; ils ne diffèrent que par la nature (principalement la charge) du noyau de l'atome central, mais cela suffit pour que leurs caractères chimiques ne soient pas identiques.

■ *Lorsqu'un édifice covalent, molécule ou ion, peut être décrit par plusieurs formules structurales (formes mésomères en résonance), comment peut-on imaginer sa structure réelle ? Quel rapport y a-t-il entre ces formules et la réalité ?*

Ces formules ne sont que des formes modèles limites et aucune ne correspond individuellement à une réalité physique. Cette réalité est un hybride de ces structures qui (notez le bien et vérifiez-le) ne diffèrent que par la localisation de certains doublets.

Prenons l'exemple de l'ion nitrate NO_3^- : dans cet ion, les trois longueurs de liaison NO sont égales, aucune des liaisons N–O n'est ni simple ni double ; elles sont toutes les trois partiellement doubles, et indiscernables, comme le sont les oxygènes eux-mêmes. On peut traduire cette

indiscernabilité, de façon approximative, par un schéma unique : (a) si on ne donne aucune localisation à la charge globale de l'ion, ou (b) si on localise formellement la charge uniquement sur les oxygènes, parce qu'ils sont plus électronégatifs que N :



Ces trois liaisons sont de plus indiscernables géométriquement, formant entre-elles des angles égaux, de 120 °.

Exercice 4.9

Travaillons encore un peu sur les exemples de l'exercice précédent. Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

A) Les formules de Lewis différentes attribuables à une molécule ou un ion covalent sont celles d'isomères.

B) Dans NO_2^-, les deux atomes d'oxygène ne sont pas équivalents.

C) Parmi les espèces citées, N_2O est la seule molécule où deux atomes d'un même élément ne sont pas dans des situations identiques.

D) La longueur normale d'une liaison N–O étant de 0,136 nm et celle d'une liaison N=O 0,114 nm, la longueur de la liaison azote-oxygène dans NO_2 est *a priori* intermédiaire entre ces deux valeurs.

A) Le terme employé a été *formes mésomères* : le terme *isomère* est-il synonyme ?

B) Si vous superposez par la pensée les deux formules indiquées, chacune des deux liaisons azote-oxygène apparaît une fois simple et une fois double.

C) Il suffit de regarder la formule N_2O.

D) Si vous faites une moyenne entre les deux formules, comment décrivez-vous la liaison azote-oxygène ?

Solution

A) Des isomères diffèrent par l'enchaînement (l'arrangement interne) des atomes ; ce n'est pas le cas ici.

B) Les deux liaisons sont partiellement doubles et identiques par raison de symétrie.

C) L'azote central n'est évidemment pas dans la même situation que l'autre (il n'est pas lié aux mêmes atomes).

D) Cette liaison est partiellement double, et sa longueur, intermédiaire entre les deux valeurs indiquées, en témoigne.

CHAPITRE 5

Liaison chimique – Géométrie des molécules – Moment dipolaire

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière des chapitres 5, 6 et 7 de la 6e édition du Cours de *Chimie Physique*.

PRÉALABLES

- Structure de Lewis des édifices covalents (chapitre 4).
- Orientation des liaisons autour d'un atome : règles de Gillespie [*Cours 6.2*].
- Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques [*Cours 5.3*].
- Paramètres définissant la géométrie des édifices covalents (longueurs de liaison, angles de liaisons, angles dièdres)
- Notion de moment dipolaire de liaison et moléculaire.
- Existence et stabilité relative de stéréoisomères.

SAVOIR-FAIRE

- Déterminer la géométrie d'une molécule ou d'un ion simple, comportant un atome central.
- Déterminer le nombre d'électrons π d'un système délocalisé.
- Calculer la distance entre deux atomes liés directement ou non (cas simples).
- Reconnaître les possibilités de stéréoisomérie.
- Reconnaître si une liaison est polarisée et dans quel sens.
- Reconnaître si une molécule est polaire ou non ; calculer le moment dipolaire connaissant la géométrie moléculaire et les moments de liaison (cas simples).
- Déterminer le degré d'ionicité d'une liaison covalente connaissant le moment dipolaire et inversement.
- Localiser dans une molécule les principaux sites chargés positivement et négativement.

Vous trouverez, si vous en avez besoin :
- Une liste des éléments avec leur numéro atomique (Annexe E)
- Une table des rayons atomiques (Annexe F)
- Une table d'électronégativités (Annexe G)
- Un tableau de la classification périodique en fin de volume.

Géométrie moléculaire (Modèle V.S.E.P.R)

Exercice 5.1

Déterminez la géométrie des espèces suivantes (le symbole souligné est celui de l'atome central) :

a) $\underline{C}OS$	d) $\underline{S}F_2$	g) $\underline{C}OCl_2$	j) $H\underline{C}N$	m) $\underline{Sb}F_3$	p) $\underline{C}H_3^+$
b) $Cl\underline{N}O$	e) $\underline{Se}F_4$	h) $\underline{B}F_4^-$	k) $\underline{Se}F_6$	n) $\underline{I}Cl_3$	q) $\underline{C}H_3^-$
c) $\underline{B}F_3$	f) $H_3\underline{S}^+$	i) $\underline{Xe}F_4$	l) $\underline{Sb}F_5$	o) $\underline{N}O_2F$	r) $O\underline{Xe}F_4$

Un rappel succinct de la méthode à suivre (application des règles de Gillespie, ou méthode VSEPR).

1) Déterminer la structure de Lewis, afin de connaître le nombre de doublets, liants ou non-liants, qui entourent l'atome central (dans une double ou triple liaison, on ne prend en compte qu'un seul doublet). On définit ainsi le type AX_mE_n de la molécule (A : atome central ; X : doublets liants ; E : doublets non liants ; m et n : nombre de doublets).

2) Définir la figure de répulsion correspondante (droite, triangle, tétraèdre, bipyramide trigonale, octaèdre) en prenant en compte tous les doublets liants et non liants.

3) Définir la géométrie moléculaire (direction des liaisons, position relative des atomes) en ne prenant plus en compte que les doublets liants, après avoir éventuellement attribué aux doublets non liants leurs positions préférentielles dans la figure de répulsion (équatoriales dans la bipyramide trigonale, diagonalement opposées dans l'octaèdre pour deux doublets non liants).

Exemple. Dans l'ammoniac NH_3, l'azote est entouré de quatre doublets, trois liants et un non liant ; la géométrie de cette molécule se définit donc en référence au tétraèdre (figure de répulsion), dans lequel l'une des directions est « occupée » par le doublet libre. Les trois liaisons N–H forment une pyramide, définie par le centre du tétraèdre, où se trouve N, et trois de ses quatre sommets, où se trouvent les trois H. La molécule n'a pas de géométrie tétraédrique mais une géométrie pyramidale (voir figure ex. 5.2).

Si vous avez déjà fait les exercices 4.3 et 4.5, vous avez déjà déterminé les structures de Lewis de presque toutes les espèces en question ; sinon la première étape de la méthode rappelée ci-dessus revient à faire d'abord ces exercices (prenez connaissances des commentaires de 4.3).

Solution

	Type	Figure de répulsion	Géométrie moléculaire
a) COS	AX_2	droite	linéaire
b) ClNO	AX_2E	triangle	en V
c) BF_3	AX_3	triangle	triangulaire (plane)
d) SF_2	AX_2E_2	tétraèdre	en V
e) SeF_4	AX_4E	bipyramide trigonale	(doublet libre équatorial)
f) H_3S^+	AX_3E	tétraèdre	pyramide
g) $COCl_2$	AX_3	triangle	triangulaire (plane)
h) BF_4^-	AX_4	tétraèdre	tétraédrique

i) XeF_4	AX_4E_2	octaèdre	carrée
j) HCN	AX_2	droite	linéaire
k) SeF_6	AX_6	octaèdre	octaédrique
l) SbF_5	AX_5	bipyramide trigonale	bipyramide trigonale
m) SbF_3	AX_3E	tétraèdre	pyramide
n) ICl_3	AX_3E_2	bipyramide trigonale	en T
o) NO_2F	AX_3	triangle	triangulaire (plane)
p) CH_3^+	AX_3	triangle	triangulaire (plane)
q) CH_3^-	AX_3E	tétraèdre	pyramidale
r) $OXeF_4$	AX_5E	octaèdre	« parapluie plan et carré »

Exercice 5.2

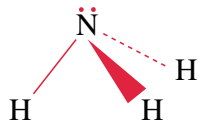
NH_3, PH_3, et AsH_3 sont isolélectroniques (même formule de Lewis). Quelle est leur géométrie commune ?
Les angles formés par leurs liaisons sont :
NH_3 : 107 ° 30'PH_3 : 93 ° 30'AsH_3 : 91 ° 30'

- Quelles valeurs attend-on *a priori* ?
- Comment peut-on expliquer ces différences entre prévision et réalité, ainsi qu'entre les trois molécules ?

« Quelle est leur géométrie ? » et « Quel angle de liaisons attend-on ? » sont deux questions liées ; il s'agit de faire une prévision théorique, en appliquant les règles de Gillespie. Faites donc comme si trois molécules avaient figuré parmi les espèces étudiées dans l'exercice précédent.

Solution

N et P et As se situent dans la colonne 15 et ils ont donc la même configuration externe : s^2, p^3. Dans les trois molécules l'atome central est entouré de quatre doublets, dont un non liant. Ce sont donc des molécules du type AX_3E ; leur géométrie se définit à partir d'un schéma tétraédrique dont l'une des quatre directions est occupée par le doublet libre. Les trois liaisons N–H, ou P–H ou As–H forment les arêtes d'une pyramide.



L'angle normal entre deux liaisons doit être, dans ces conditions, 109 ° 28', qui correspond à l'angle du tétraèdre régulier.

Maintenant la question posée se précise ; en fait elle est double : a) pourquoi les trois molécules présentent-elles un angle de liaisons inférieur à l'angle « tétraédrique » normal ? b) pourquoi l'écart observé n'est-il pas le même pour les trois molécules ?

Pour répondre à la question a), il faut rechercher un facteur qui soit commun aux trois molécules (peut-être la possession d'un doublet libre sur l'atome central ?) Mais pour répondre à la question b) il faut mettre en cause une caractéristique propre à chacun des trois éléments, et qui les différencie. Pour rechercher dans la bonne direction, pensez que la répulsion entre les doublets liants est d'autant plus forte, et l'angle de liaisons d'autant plus grand, qu'ils sont plus près de l'atome central (et inversement).

Le fait que dans les trois cas l'angle des liaisons soit inférieur à 109 ° 28' s'explique par le fait qu'un doublet libre est « plus encombrant » (plus répulsif pour les autres doublets) qu'un doublet liant ; sa présence provoque donc un « resserrement » des trois liaisons. L'angle tétraédrique « normal » ne s'observe que dans des molécules où l'atome central est entouré de quatre atomes identiques (exemple : CH_4).

Pour la seconde question, c'est l'électronégativité de l'élément central qui est en jeu (N : 3,0, P : 2,1, As : 2,0, H : 2,1). Elle détermine en effet le sens et l'intensité de la polarisation des liaisons, donc le déplacement du doublet liant vers l'atome central ou vers H.

Dans NH_3, les doublets sont très proches de N et se repoussent fortement, ce qui s'oppose à l'effet de resserrement dû au doublet libre. Dans PH_3 (liaison P–H non polarisée) et dans AsH_3 (liaison faiblement polarisée vers H), la répulsion entre les doublets est moins forte. La faible différence observée entre PH_3 et AsH_3 se justifie par une situation peu différente quant à la différence d'électronégativité entre l'atome central et H.

En résumé Géométrie pyramidale ; angle attendu 109 ° 28' - Diminution de l'angle des liaisons provoquée par la répulsion du doublet libre - Différences entre les trois molécules dues à la différence d'électronégativité entre N, P et As.

Exercice 5.3 Stéréoisomérie

Parmi les molécules suivantes, lesquelles peuvent exister sous deux ou plusieurs formes stéréoisomères ? Quel est le nombre de ces stéréoisomères ? (le symbole souligné est celui de l'atome central).

a) $\underline{C}H_2Cl_2$ c) $\underline{Xe}Cl_2F_2$ e) $\underline{Br}F_5$

b) $\underline{Cl}O_2F_3$ d) $\underline{S}OF_4$ f) $[\underline{Co}(NH_3)_3(H_2O)_3]^{3+}$ (*)

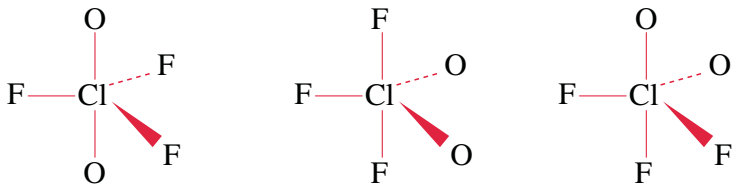
(*) ce composé est un complexe, dans lequel un ion Co^{3+} a formé six coordinences avec 3 NH_3 et 3 H_2O.

Il faut tout d'abord établir la structure de Lewis de ces composés et déterminer leur géométrie ; puis rechercher les possibilités de stéréoisomérie, sachant que les stéréoisomères sont des molécules formées des mêmes atomes et des mêmes liaisons placées dans des situations spatiales différentes.

Solution

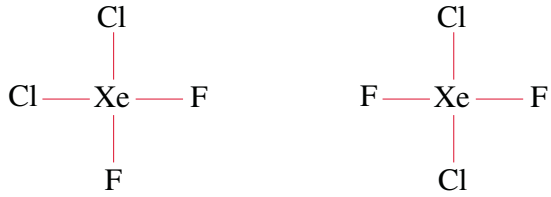
a) AX_4, géométrie tétraédrique. Les quatre sommets du tétraèdre sont équivalents et de plus équidistants deux par deux. Les différentes molécules que l'on peut imaginer sont superposables par simple rotation. Il n'y a pas de stéréoisomères.

b) AX_5, bipyramide trigonale. Les deux oxygènes peuvent être tous les deux axiaux, tous les deux équatoriaux, ou encore l'un axial l'autre équatorial ; dans chacun des cas, il ne restera qu'une façon de placer les trois F sur les positions libres comme le montre la figure ci-dessous :



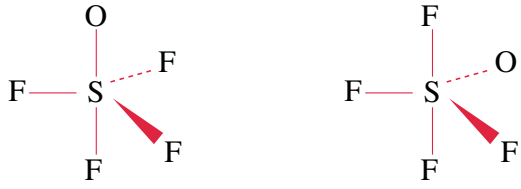
Il y a trois stéréoisomères

c) AX_4E_2, géométrie carrée. Les quatre sommets du carré sont équivalents, mais non équidistants (distance différente qu'il s'agit de deux sommets adjacents ou diagonalement opposés) ; Les deux F ou les deux Cl peuvent se trouver sur deux sommets adjacents ou sur deux sommets opposés.



Il y a deux stéréoisomères

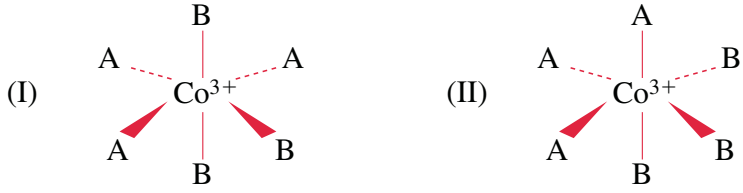
d) AX_5, bipyramide trigonale. Ce cas ressemble à b), mais il n'y a qu'un seul O à placer d'abord selon seulement deux possibilités, axial ou équatorial.



Soit deux stéréoisomères

e) AX_5E, géométrie octaédrique. Il existe un doublet libre que l'on peut placer à priori sur n'importe lequel des sommets équivalents de l'octaèdre, soit cinq atomes identiques à placer sur cinq positions parmi six équivalentes : pas de stéréoisomérie.

f) AX_6, octaèdre. Quels que soient les sommets utilisés, il n'y a que deux façons de placer les trois NH_3 et les trois H_2O selon le schéma ci dessous :



Il n'y a donc que deux stéréoisomères

(A symbolise les molécules d'eau et B les molécules d'ammoniac)

Hybridation des orbitales atomiques

Un rappel succinct de la méthode à suivre (en se limitant aux cas des orbitales ns, np).
1) Déterminer la structure de Lewis ***respectant la règle de l'octet*** *afin de connaître le nombre de liaisons σ et π ainsi que celui des doublets non liants qui entourent l'atome central.*
2) Déterminer le(s) mode(s) d'hybridation des orbitales de l'atome central, sachant que les électrons σ sont décrits par des orbitales hybrides et les électrons π par des orbitales non hybridées (orbitales pures).
3) au cas ou plusieurs modes d'hybridation sont possibles, par exemple sp^2 ou sp^3, et s'il existe des doublets non liants, leur interaction répulsive est telle que le degré supérieur d'hybridation est à retenir

Exemple. *Pour l'eau H_2O, l'oxygène est entouré de 2 électrons σ , 0 électrons π et de 2 doublets non liants, d'où la nécessité d'au moins 2 orbitales hybrides. Les trois modes d'hybridation sont à priori possibles. L'hybridation sp^3 représentera ces doublets en moindre répulsion mutuelle (angle entre paires d'électrons de 109° au lieu de 90°). On choisit donc cette solution qui conduit à une symétrie tétraédrique de la répartition spatiale des orbitales et à une géométrie en V de la molécule d'eau avec un angle de liaison voisin de 109°. En fait (cf. exercice précédent), la répulsion exercée par les doublets non liants fait que l'angle HOH est inférieur à celui prévu par une hybridation sp^3 totalement symétrique.*

Exercice 5.4 Hybridation et géométrie

Déterminer la géométrie des espèces suivantes :
HCN COS CO_2 ClNO SF_2 $COCl_2$ NO_2F NH_3 CH_3^- SO_2
SO_3 SO_4^{2-} NO_3^- CH_3^+ BF_3

Solution en notant n_σ, n_π et nl le nombre de liaisons σ, de liaisons π, le nombre de doublets non liants autour de l'atome central (α : angle de liaison).

	n_σ	n_π	nl	hybridation	géométrie
HCN	2	2	0	sp	linéaire
COS	2	2	0	sp	linéaire
CO_2	2	2	0	sp	linéaire
ClNO	2	1	1	(sp), **sp^2**	en V (α ~120°)**
SF_2	2	0	2	(sp), (sp^2), **sp^3**	en V (α < 109°)**
$COCl_2$	3	1	0	sp^2	plane triangulaire
NO_2F	3	1	0*	sp^2	plane triangulaire
NH_3	3	0	1	(sp^2), **sp^3**	pyramidale (α < 109°)**
CH_3^-	3	0	1	(sp^2), **sp^3**	pyramidale (α < 109°)**
SO_2	2	1	1*	(sp), **sp^2**	en V (α < 120°)**
SO_3	3	1	0*	sp^2	plane triangulaire (α = 120°)
SO_4^{2-}	4	0	0	sp^3	tétraédrique (α = 109°28')

NO_3^-	3	1	0*	sp^2	plane triangulaire (α = 120°)
CH_3^+	3	0	0	**sp^2**, (sp^3)	plane triangulaire (α = 120°)
BF_3	3	0	0	**sp^2**, (sp^3)	plane triangulaire (α = 120°)

* le(s) doublet(s) participe(nt) à la liaison.

** interaction des doublets non liants (*cf.* commentaire de l'exercice précédent).

CH_3^+ et BF_3 : l'absence de doublet non liant conduit à choisir le mode inférieur qui assure une moindre répulsion des paires de liaison (angle de 120° au lieu de 109°28').

Remarque : il n'y a qu'un mode d'hybridation quelle que soit la formule mésomère (SO_2, SO_3, NO_3^-).

Vous avez remarqué que le mode d'hybridation est unique quelle que soit la formule mésomère de Lewis respectant la règle de l'octet. Comme l'indique le commentaire en fin d'exercice 5.1, les trois oxygènes de NO_3^- sont identiques, les distances expérimentales N-O sont toutes égales.

L'hybridation des orbitales atomiques peut non seulement rendre compte mais de plus expliquer, par recouvrement de proche en proche des orbitales non hybridées portées par les atomes liés, la délocalisation des électrons π sur l'ensemble de la molécule [Cours 5.3.2]. ***Exemple*** *: NO_3^- (cf. exercice 5.1)*

Exercice 5.5

a) Quel est le nombre d'électrons du système π délocalisé pour SO_2 ?

b) Sachant que la délocalisation des électrons π favorise la stabilité, quelles sont les géométries des molécules H–CO–CO–H (glyoxal) et C_4H_6 (butadiène) ?

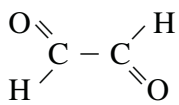
Solution

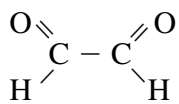
a) 4. Un électron « fourni » par chaque oxygène et deux électrons par le soufre.

b) Dans les deux molécules, les carbones et les oxygènes (2 liaisons σ, une liaison π) sont hybridés en sp^2. Pour les carbones, les formules de Lewis (*cf.* schéma) prévoient deux liaisons doubles séparées par une simple. La géométrie de ces molécules est plane pour permettre le recouvrement maximum entre les orbitales $2p_z$ portées par chacun des atomes de carbone ou d'oxygène. Les liaisons « simples » de la formule de Lewis présentent un caractère partiel de liaison π. La libre rotation autour de ces liaisons « C–C » est rendue impossible. En conclusion, les molécules sont planes, les angles de liaison sont voisins de 120°.

I **II**

Il existe toutefois deux géométries possibles **I** et **II** pour H–CO–CO–H





Exercice 5.6 Structure moléculaire

Le brome Br et le fluor F donnent trois composés BrF, BrF_3 et BrF_5.

1) Expliquez la possibilité de leur existence, et décrivez leur structure de Lewis.

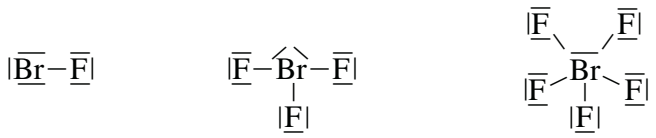
2) Br et F sont deux éléments de la colonne 17 (Halogènes) et ils ont donc *a priori* des caractères chimiques analogues. Pourtant les composés inverses FBr_3 et FBr_5 n'existent pas. D'autre part, BrF_7 n'existe pas non plus, alors que IF_7 (l'iode I étant aussi un halogène) existe. Quelles raisons peuvent justifier la non-existence de ces trois composés ?

En préalable, repérez d'abord la position des trois éléments dont il s'agit (Br, F et I) dans la classification périodique.

Solution

1) Clairement, ces trois composés correspondent à trois états de valence du brome [*Ex. 4.3*].

La couche de valence de Br a la configuration ($4s^2$, $4p^5$) avec 7 électrons qui peuvent être engagés dans des doublets de liaison ou des doublets libres. De plus, l'atome Br est volumineux, il peut s'entourer de plusieurs atomes et échanger ainsi un grand nombre de liaisons, pouvant conduire à une structure de Lewis s'écartant de la règle de l'octet. Il donne cependant, comme les autres halogènes, des structures ayant un nombre impair de partenaires monovalents afin de construire des édifices à nombre total pair d'électrons. Les formules de Lewis des trois composés avec respectivement 7, 14 et 21 doublets sont donc :



2) Le fluor est un élément de la deuxième période, il respecte toujours la règle de l'octet et ne prendra donc qu'un seul voisin. L'atome I étant encore plus gros que celui de Br pourra s'entourer d'un nombre plus grand de voisins. Il en aura au maximum 7.

F est le plus petit des halogènes, il respecte la règle de l'octet et il est monovalent ; Br est plus petit que I, il peut s'entourer au maximum de 5 voisins.

Moment dipolaire

Exercice 5.7

Une seule des trois molécules CO_2, CS_2 et COS possède un moment dipolaire moléculaire non nul. Laquelle est-ce ? Pourquoi ? Quel est le sens de son moment dipolaire ?

Le moment électrique d'une molécule (moment dipolaire moléculaire) est la résultante géométrique des moments électriques propres aux liaisons.

Pour répondre à une telle question il faut connaître :

– l'état des polarisations (ou de non polarisation) des liaisons présentes dans la molécule : sens de la polarisation éventuelle (sous la dépendance des différences d'électronégativités entre les atomes concernés), et estimation comparative de l'intensité de la polarisation des liaisons (à défaut de connaître la valeur du moment correspondant) ;
– la géométrie de la molécule, particulièrement les angles formés par les liaisons polarisées.

Celle de COS a été établie en méthode VSEPR dans l'exercice 5.1 (molécule de type AX2 linéaire) et au moyen de la théorie de l'hybridation dans l'exercice 5.3 (2 liaisons σ et 2 liaisons π : hybridation linéaire sp). Il en est de même pour les deux autres molécules isoélectroniques de COS.

O=C=O O=C=S S=C=S

Solution

A priori, quel que soit l'état de polarisation de leurs liaisons, les molécules CO_2 et CS_2 ne peuvent pas être polaires, par raison de symétrie ; quels qu'ils soient, les deux moments de liaison, de même valeur et de sens opposé, conduisent à une résultante nulle.

Reste le cas de la molécule mixte COS. O et S sont plus électronégatifs que C, mais O est plus électronégatif que S (*cf.* Annexe G), de sorte que la liaison C=O est plus fortement polarisée que la liaison C=S (celle-ci ne l'est que très faiblement, vu la très petite différence d'électronégativité entre C et S). Les deux moments de liaisons ont même direction, mais des sens opposés :

$$O \overleftarrow{=} C \overrightarrow{=} S$$

Leur résultante n'est pas nulle, et elle est de même sens que le moment de la liaison C=O.

Seule la molécule CSO possède un moment dipolaire non nul, orienté de C vers O.

Exercice 5.8

> Les composés, molécules ou ions, étudiés dans l'exercice 5.1 pour leur géométrie, sont-ils polaires ou non ? (c'est-à-dire, ont-ils un moment électrique moléculaire non nul ou nul ?).

Un moment dipolaire moléculaire étant la résultante des moments de liaisons, sa nullité éventuelle peut avoir deux origines :

– les liaisons présentes dans la molécule ne sont pas polarisées. C'est le cas des corps simples, et c'est pratiquement aussi celui des hydrocarbures, formés uniquement de C et H dont les électronégativités sont peu différentes, et dont les liaisons C–H sont très peu polarisées ;
– la résultante des moments de liaisons (non nuls) est nulle. Cette éventualité est évidemment dépendante de la géométrie moléculaire.

Examinez donc par rapport à ces deux critères les composés que vous avez à étudier. Les valeurs des électronégativités sont données dans l'annexe G.

Solution

a) COS : polaire (*cf.* exercice précédent).

b) N et Cl ont la même électronégativité, mais celles de N et O sont différentes ; la géométrie n'intervient pas : molécule polaire.

c) BF_3 : la résultante de trois vecteurs égaux issus d'un même point, faisant un angle de 120° entre eux dans un même plan est nulle : la molécule est non polaire.

d) SF_2 : molécule en V : polaire.

e) SeF_4 : bipyramide trigonale (paire libre équatoriale). Les moments des deux liaisons Se–F axiales (colinéaires) s'annulent, et il reste à prendre en compte les deux autres, qui elles, ne sont pas colinéaires : molécule polaire.

f) H_3S^+ : contrairement au cas c), ici les trois liaisons ne sont pas coplanaires : molécule polaire.

g) $COCl_2$: triangulaire plane. Les moments des deux liaisons C–Cl ont une résultante qui est colinéaire avec le moment de la liaison C=O : molécule polaire.

h) BF_4^- : tétraédrique. En raison de la symétrie que présente un tétraèdre régulier, la somme des moments de trois liaisons identiques orientées vers trois des sommets d'un tétraèdre est égale (mais de sens contraire) au moment de la quatrième liaison. En effet, l'angle de chacune des trois liaisons avec l'axe de la quatrième est égal à $180° - 109{,}5° = 70{,}5°$ avec $\cos(70{,}5°) = 0{,}33$ et $3(\mu\cos 70{,}5°) = \mu$. La résultante des quatre moments est nulle : l'ion moléculaire est non polaire.

i) XeF_4 : carrée. Evidemment non polaire.

j) HCN : linéaire. Cas analogue à celui de COS. Molécule polaire.

k) SeF_6 : octaédrique. Les moments de liaison s'annulent deux par deux. Molécule non polaire.

l) SbF_5 : bipyramide trigonale. Les deux moments axiaux s'annulent. Dans le plan triangulaire, la résultante de deux des moments ($2\mu\cos 60° = \mu$) se trouve en opposition du troisième : les trois moments équatoriaux s'annulent, la molécule est non polaire.

m) SbF_3 : pyramide. Comme pour f) : molécule polaire.

n) ICl_3 : en T. Les moments des deux liaisons qui constituent la barre du T s'annulent, reste le troisième. Molécule polaire.

o) NO_2F : triangulaire plane. Molécule polaire.

p) CH_3^+ : triangulaire plane. Molécule non polaire.

q) CH_3^- : pyramidale. Molécule polaire.

r) $OXeF_4$: parapluie plan et carré. Les moments s'annulent deux par deux sauf un : la molécule est polaire.

Exercice 5.9

Les onze molécules (stéréoisomères compris) dont il est question dans l'exercice 5.3 sont-elles polaires ou non polaires ?

Comme dans l'exercice précédent, essayez de simplifier le problème par étapes, en cherchant systématiquement à associer les moments de liaison qui s'annulent, ou à composer séparément les moments de liaisons du même type (par exemple, pour ClO_2F_3, les liaisons Cl–F d'une part et les liaisons Cl–O d'autre part). Souvent il ne vous restera alors à comparer que deux moments (deux résultantes « partielles », ou une résultante partielle et un moment simple de liaison).

Solution Non polaires : ClO_2F_3, si les deux O sont axiaux ; $XeCl_2F_2$ si les deux Cl et les deux F sont diagonaux – Les autres molécules sont *a priori* polaires (sous réserve de connaître les valeurs numériques des moments de liaisons).

Exercice 5.10

Comment peut-on expliquer les faits suivants ?

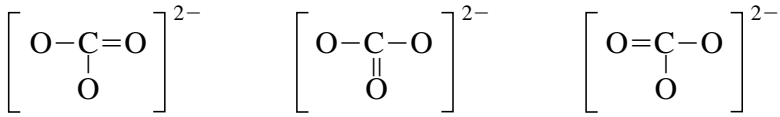
➤ $\underline{Cl}O_3^-$ est polaire, mais $\underline{N}O_3^-$ ne l'est pas.

➤ $\underline{S}O_3^{2-}$ est polaire, mais $\underline{C}O_3^{2-}$ ne l'est pas.

Pouvez vous localiser les charges sur les atomes des ions moléculaires ?

■ *Dans l'exercice 5.8, les deux raisons pour lesquelles un moment dipolaire peut être nul sont rappelées.*

Trois de ces ions (ClO_3^-, NO_3^-, SO_3^{2-}) ont déjà été étudiés dans l'exercice 4.8. ClO_3^- et SO_3^{2-} sont isoélectroniques (même nombre d'électrons), NO_3^- et CO_3^{2-} le sont aussi. La structure de Lewis de CO_3^{2-} peut donc se décrire, comme celle de NO_3^-, par les trois formules mésomères :



Solution

- NO_3^- et CO_3^{2-} sont plans, de type AX_3 selon VSEPR (ou atome central hybridé sp^2 avec trois liaisons σ, une liaison π), les angles de liaisons sont de 120°. L'existence de trois formules mésomères indique que les trois atomes d'oxygène sont équivalents que les trois liaisons sont égales ainsi que les trois moments de liaison. La résultante de deux moments de liaison ($2\mu\cos 60 = \mu$) se trouve en opposition avec le troisième (*cf.* cas l. – SbF_5 – de l'exercice 5.7). La résultante est nulle. Ces ions moléculaires sont non polaires. Les charges formelles des liaisons se répartissent équitablement sur les trois oxygènes à savoir respectivement : –1/3 et –2/3.
- ClO_3^- et SO_3^{2-} sont pyramidaux, de type AX_3E selon VSEPR (ou atome central hybridé sp^3 avec trois liaisons σ et un doublet non liant). Les différents moments de liaison ne peuvent s'annuler : ces composés sont polaires. Il n'est pas possible à ce stade de nos connaissances de répartir les charges sur les différents atomes.

Exercice 5.11 Ionicité des liaisons

Le moment dipolaire mesuré du fluorure d'hydrogène HF est 1,82 D (debye).

➤ Quelle est la valeur algébrique des charges partielles δ localisées sur H et sur F ?

➤ Quelle est l'ionicité (% de caractère ionique) de la liaison HF ?

Un dipôle électrique est constitué de deux charges + Q et – Q séparées par une distance d.

Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle dont le module μ est le produit de la charge électrique Q par la distance d, soit $\mu = Q.d$. Ce moment est souvent exprimé en Debye qui n'est pas une unité S.I ($1D = 3{,}33\ 10^{-30}$ C.m.)

Solution En unités S.I. le moment dipolaire de HF est égal à :

$$\mu = 1{,}82 \times 3{,}33\ 10^{-30} = 6{,}06\ 10^{-30}\ \text{C.m}$$

Ne connaissant pas la distance internucléaire expérimentale, il nous faut l'estimer à partir des rayons de covalence : $d = r_H + r_F = 0{,}037 + 0{,}064 = 1{,}0\ 10^{-10}$ m d'où :

$q = \mu/d = (6{,}06/1)10^{-20} = 6{,}06\ 10^{-20}$ C, valeur que l'on rapporte à la charge de l'électron ($1{,}60\ 10^{-19}$ C)

$\delta = (6{,}1\ 10^{-20}) / (1{,}60\ 10^{-19}) = 0{,}38$

H et F portent donc respectivement de charges + 0,38 et – 0,38 (en unité électronique). Cette valeur donne une mesure de l'ionicité de la liaison : si elle était totalement ionique ces charges seraient + 1 et – 1 ; l'ionicité vaut donc 0,38 : 1 = 0,38 (ou 38 %).

■ *On définit aussi l'ionicité comme le rapport du moment réel au moment fictif correspondant à une structure ionique. Comment feriez-vous ce calcul ?*

Si HF avait une structure ionique H^+F^-, chaque ion porterait une charge égale à + 1 ou – 1 (en unité électronique), soit $1{,}60.10^{-19}$ coulomb. En admettant que la distance entre les deux ions soit toujours $1{,}0.10^{-10}$ m, le moment dipolaire vaudrait

$$\mu = Q.d = 1{,}60.10^{-19} \times 1{,}0.10^{-10} = 1{,}6.10^{-29}\ \text{C.m}$$

ou encore $$\mu = 1{,}6.10^{-29} / 3{,}33.10^{-30} = 4{,}8\ \text{D}.$$

D'où l'ionicité : 1,82 / 4,8 = 0,38.

Exercice 5.12

BrF a un moment dipolaire égal à 1,3 D.
a) Quel est le sens de la polarisation de cette molécule ?
b) Quelle est la valeur des charges partielles portées par les deux atomes ?
c) Quel moment dipolaire peut-on attribuer par le calcul à BrF_3 et à BrF_5 ? Quelles hypothèses doit-on faire pour effectuer ce calcul ?

a) C'est une question de différence d'électronégativité : mais est-il vraiment nécessaire de rechercher la valeur de celles de Br et de F ?

b) Puisque $\mu = Q.d$, il faut connaître la longueur de la liaison Br–F ; quelles données non incluses dans l'énoncé sont nécessaires ? Il vous faudra aussi connaître la relation entre le debye, le coulomb et le mètre [*Ex. 5.11*].

c) La réponse est fondée sur la géométrie de ces deux composés, qu'il faut donc d'abord établir [*Ex. 4.9*] ; ensuite ce sera peut-être plus simple que vous ne le pensez…

Solution

a) Le fluor est le plus électronégatif de tous les éléments ; il est donc, entre autres, plus électronégatif que le brome et attire plus fortement les électrons que lui. La polarisation de la molécule se traduit par l'un ou l'autre de ces deux schémas :

$$\overset{+}{\text{Br}}\text{—}\overset{-}{\text{F}} \qquad \text{ou} \qquad \overset{\delta+}{\text{Br}}\text{—}\overset{\delta-}{\text{F}}$$

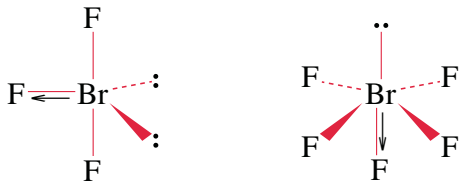
b) La longueur de la liaison (distance entre les deux atomes) est égale à la somme des rayons de covalence de Br (0,114 nm) et de F (0,064 nm) :

$$d = 0{,}114 + 0{,}064 = 0{,}178\ \text{nm}$$

Un calcul effectué comme dans l'exercice 5.11 conduit à la valeur 0,15 (en unité électronique) pour la valeur absolue des charges δ.

c) BrF_3 est une molécule du type AX_3E_2 (voir sa formule de Lewis plus haut). Sa géométrie est donc celle d'une molécule « en T » (bipyramide trigonale, dont les deux doublets libres occupent deux des positions équatoriales).

Dans BrF_5, du type AX_5E, les cinq fluors occupent cinq des sommets d'un octaèdre, le doublet libre occupant le sixième.



Dans les deux cas certains des moments de liaison s'annulent deux par deux, et il n'en reste qu'un (doublé d'une flèche sur les schémas précédents). Le moment résultant de chacune de ces molécules est donc égal à celui d'une liaison Br–F : 1,3 D. Mais cette façon de calculer le moment dipolaire moléculaire suppose que, dans une molécule polyatomique, le moment de chaque liaison conserve la même valeur que dans BrF (hypothèse d'indépendance des liaisons dans une molécule), et également que les doublets libres n'interviennent pas.

Exercice 5.13

La molécule SO_2 où S est l'atome central, a une géométrie en V [*Ex. 5.4*] : la distance expérimentale SO est de 0,145 nm, : l'angle des deux liaisons S–O est 119 °. Son moment dipolaire mesuré est 1,65 D.
Quelle est l'ionicité des liaisons ? Quelle est la valeur des charges localisées sur S et sur les deux O ?

Une seule formule de Lewis ne suffit pas à décrire correctement la molécule SO_2 qui est un hybride de trois formes mésomères :

La première, ou la seconde, considérée seule, pourrait laisser croire que les deux liaisons S–O ne sont pas identiques, mais l'hybride de ces trois formes est symétrique. Les deux liaisons sont donc en fait identiques, et les deux oxygènes indiscernables.

Solution

Dans ces conditions, le moment dipolaire résultant est porté par la bissectrice de l'angle des liaisons et, si on appelle μ_{s-o} le moment de chaque liaison, il vaut :

$$\mu = 2(\mu_{s-o} \cos 119\,°/2) = 1{,}65 \text{ D}$$

On en déduit la valeur de μ_{s-o} : 1,63 D.

Vous vous trouvez maintenant devant un problème qui se traite de la même façon que le précédent.

La charge portée par chaque O est de -0,23e, celle de S, +0,46e, l'ionicité est de 23%.

Exercice 5.14

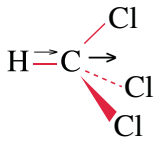
Quel moment dipolaire peut-on attribuer au composé $CHCl_3$ (chloroforme) sachant que $\mu_{C-H} = 0{,}4$ D et $\mu_{C-Cl} = 1{,}5$ D ?

Solution

La molécule est tétraédrique, comme l'est également CCl_4. Dans cette dernière molécule, on peut considérer que le moment dipolaire global (nul) est la somme de celui d'une des liaisons et de la résultante de ceux des trois autres.

Cela montre que la somme des moments des trois liaisons C–Cl, orientées vers trois des sommets du tétraèdre, est égale et opposée au moment de la quatrième, orientée vers le quatrième sommet du tétraèdre. Autrement dit, la somme des moments de trois liaisons identiques orientées vers trois des sommets d'un tétraèdre est égale au moment de chacune d'elles (on peut le vérifier, sachant que l'angle de chacune de ces trois liaisons avec l'axe de la quatrième est 70,5 ° ; en effet cos 70,5 ° = 0,33, de sorte que 3 (μ.cos 70,5 °) = μ). Revenons maintenant au cas de $CHCl_3$…

Le moment du groupe CCl_3 est donc égal à celui d'une liaison C–Cl (1,5 D), et il est porté par la même droite que la liaison C–H. Compte tenu du sens des différences d'électronégativités, il s'additionne à celui de la liaison C–H :

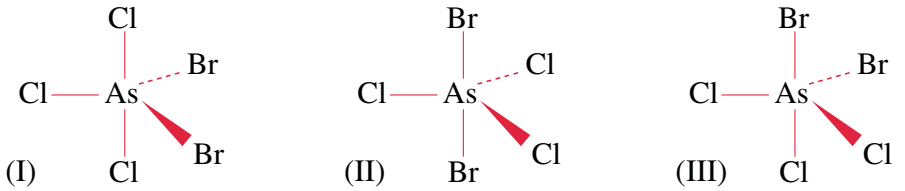


μ molécule = 0,4 + 1,5 = 1,9 D

Exercice 5.15 Stéréoisomérie – Moment dipolaire

Le composé $AsBr_2Cl_3$ peut exister sous trois formes stéréoisomères.
1) Dessinez-les : quelle est *a priori* la plus stable ?
2) Calculez le moment dipolaire moléculaire de chaque stéréoisomère.
($\mu_{As–Br}$ = 1,3 D ; $\mu_{As–Cl}$ = 1,6 D).

Solution



La raison qui peut rendre ces molécules plus ou moins stables est que Br est plus volumineux que Cl, et que certaines positions lui sont plus confortables. Lesquelles ?

C'est autour des positions équatoriales que la situation est la moins répulsive (c'est la raison pour laquelle les doublets libres, quand l'atome central en comporte, s'y placent préférentiellement). Le stéréoisomère (I) est donc le plus stable.

Pour (I), le calcul se limite à composer les moments des trois liaisons équatoriales, puisque ceux des deux liaisons axiales s'annulent. La résultante des deux moments des deux liaisons As–Br est orientée selon la bissectrice de l'angle qu'elles forment ; elle vaut 2 (1,3.cos 60 °) = 1,3 D. Cette résultante est colinéaire et opposée au moment de la liaison As–Cl, de sorte que le moment résultant est égal à 1,6 – 1,3 = 0,3 D, orienté de As (δ+) vers Cl (δ–).

Pour (II), les moments axiaux d'une part et les moments équatoriaux d'autre part s'annulent. Le moment moléculaire est donc nul.

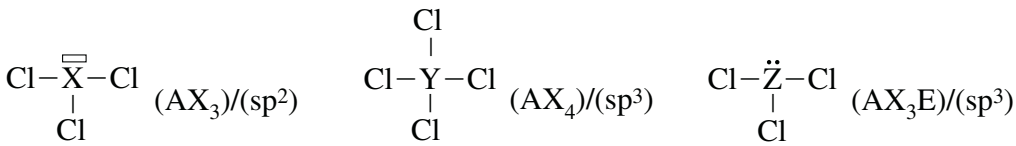
Pour (III), la résultante des deux moments axiaux est 1,6 – 1,3 = 0,3 D ; elle est orientée de As vers Cl. Celle des trois moments équatoriaux (calcul analogue au cas de (I)) est portée par la bissectrice des deux liaisons C–Cl et vaut 0,3 D également. La résultante globale, somme de ces deux résultantes partielles, fait un angle de 45 ° avec la direction des liaisons axiales : elle vaut 2 (0,3.cos 45 °) = 0,4 D.

Exercice 5.16 Structure moléculaire (récapitulation)

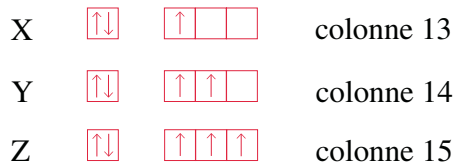
Trois éléments, X, Y et Z appartenant à la même période, donnent avec le chlore les trois composés suivants :
XCl_3 dont la molécule est plane et triangulaire ;
YCl_4 dont la molécule est tétraédrique ;
ZCl_3 dont la molécule est pyramidale.
a) Quelle est la configuration de la couche externe de chacun de ces éléments ? Dans quelle colonne de la classification périodique se trouve-t-il ?
b) En présence d'ions Cl^-, XCl_3 peut donner XCl_4^-, mais YCl_4 et ZCl_3 ne réagissent pas. Déduisez-en dans quelle période se trouvent ces 3 éléments, et identifiez-les.
c) Quelle est la géométrie de XCl_4^- ? Possède-t-il un moment dipolaire non nul ?

Solution

a) La connaissance de leur géométrie moléculaire permet d'établir la structure de Lewis des trois composés :



et d'en déduire la configuration de leur couche externe (état fondamental) :

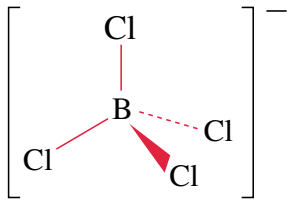


b) La formation d'un composé avec Cl^-, dont la couche externe est constituée par un octet complet (quatre doublets), nécessite une case vide qui est présente dans la structure AX_3.

YCl_4 et ZCl_3 n'ont pas de case vide et l'impossibilité de la réaction montre précisément qu'ils obéissent strictement à la règle de l'octet, ils appartiennent donc à la deuxième période : X est le bore (Z=5), Y est le carbone (Z=6) et Z est l'azote (Z=7).

c) XCl_4^- (c'est-à-dire BCl_4^-) comporte un atome central entouré de quatre doublets, tous liants ; cet ion est donc, au regard des règles de Gillespie, du type AX_4. En l'absence de doublets non

liants, la figure de répulsion et la géométrie moléculaire se confondent, et il s'agit ici d'une géométrie tétraédrique :



En raison de la symétrie que présente un tétraèdre régulier, la résultante de quatre moments de liaisons égaux (c'est le cas ici) orientés vers ses quatre sommets est nulle (*cf.* exercice 5.8 h. BF_4^-). Cet ion présente donc un moment dipolaire nul.

Exercice 5.17 Sites positifs et négatifs

Identifiez les sites (atomes) porteurs de charges δ+ et δ–, ou des plus importantes d'entre elles s'il y en a plusieurs, dans les molécules ou les ions suivants :

a) lCl b) CH_3Br c) HOCl d) $H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^-$ e) CO

Pour prévoir ou interpréter le comportement chimique (réactivité) des molécules, on a plus souvent besoin de savoir où se trouvent les sites (atomes) les plus fortement déficitaires (δ+) ou excédentaires (δ–) en densité électronique, que de connaître la valeur exacte des charges δ. C'est en effet généralement sur ces sites que se porte l'attaque du partenaire électrophile ou nucléophile dans une réaction.

Mais cette description qualitative, apparemment simple puisque les différences d'électronégativité y jouent un grand rôle et qu'il s'agit le plus souvent de repérer la liaison la plus fortement polarisée, peut nécessiter d'établir la structure électronique de Lewis de la molécule, et éventuellement sa géométrie.

Solution

a) Cl (δ^-) est nettement plus électronégatif que I (δ^+).

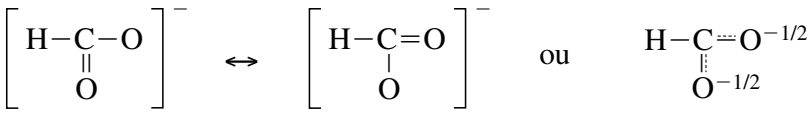
b) On considère généralement, dans les composés organiques, que les liaisons C–H ne sont pas polarisées (elles le sont, mais très faiblement, sauf cas particuliers). Br (δ^-) qui est le plus électronégatif est donc excédentaire en électrons au détriment de C (δ^+).

c) O (δ^-), le plus électronégatif des trois est excédentaire au détriment de H et Cl (δ^+).

Le moins électronégatif H, est plus déficitaire que Cl (noter également que HOCl est l'acide hypochloreux). O est le plus électronégatif des trois éléments ; les deux autres atomes doivent donc être déficitaires, mais lequel l'est le plus ?

d) Il est facile, sur la base des électronégativités, de prévoir une charge δ+ sur C. Mais doit-on considérer que l'un des O porte une charge négative plus forte que celle de l'autre ?

On peut écrire deux formes mésomères (A et B) pour cet ion, dont la structure est mieux décrite par l'hybride C où les deux oxygènes sont indiscernables et, en particulier, portent la même charge :



(A) (B) (C)

Les deux atomes d'oxygène sont excédentaires en électrons.

e) CO est un cas où la prévision à partir de la considération de la seule différence d'électronégativité est en échec.

La structure de Lewis respectant la règle de l'octet est la suivante :

$$|C \equiv O|$$

Elle comporte la mise en commun d'une paire d'électrons fournie par l'oxygène ce qui conduit à une charge formelle de –1 sur C et de +1 sur O. D'un autre côté, la différence d'électronégativité entre les deux atomes indique que les liaisons CO sont polarisées (doublet de liaison déplacé vers l'oxygène). Il y a une compétition entre les deux effets, mise en commun d'une paire d'électrons de l'oxygène et différence d'électronégativité. Il est difficile de prévoir a priori les signes des charges portées par les deux atomes de cette molécule. L'expérience montre que ces charges sont C (δ^-) et O(δ^+), la valeur du module du moment dipolaire étant faible et égale à 0,1 D. Connaissant la distance internucléaire dans CO, égale à 113 pm on peut en déduire la fraction de charge portée par les atomes : on trouve $\delta = 0,02$. Cet exemple montre également qu'il ne faut pas confondre la charge formelle attribuée aux atomes dans les structures de Lewis avec la charge réelle qu'ils portent dans une molécule.

La molécule isoélectronique CS présente contrairement à CO un fort moment dipolaire, égal à 1,9 D (avec évidemment la polarisation C(δ^-) et S(δ^+)) ; dans ce cas l'influence de la différence d'électronégativité est pratiquement nulle.

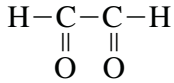
Exercice 5.18 Géométrie moléculaire

Quelle est la géométrie la plus probable pour la molécule H–CO–CO–H ? Dans cette géométrie, est-elle polaire ?

Solution

Pourquoi géométrie la plus probable ? Sans doute parce qu'il peut en exister plus d'une… La réponse devra donc s'élaborer en deux temps :
– reconnaître ces géométries, et pour cela établir la formule développée de Lewis de la molécule, puis appliquer les règles de Gillespie ;
– déterminer laquelle est la plus probable, en trouvant un critère de cette probabilité.

Chaque carbone forme deux liaisons, avec H et avec l'autre carbone, et il est en plus lié à un oxygène. Pour satisfaire la règle de l'octet à la fois pour les carbones et pour les oxygènes, la seule formule possible est la suivante :



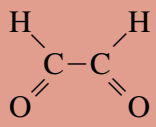
Il faut considérer successivement chacun des deux carbones comme « atome central » au regard des règles de Gillespie. Chaque moitié de la molécule constitue un groupe de type AX_3 et les trois liaisons de chaque C (la double et les deux simples) sont coplanaires, en formant trois angles de 120 ° :

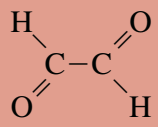
Pourquoi, ce résultat étant acquis, se pose-t-il encore des questions à propos de la géométrie de cette molécule ?

Chaque moitié de la molécule forme un sous-ensemble plan, mais la liaison simple centrale C–C devrait permettre une rotation de ces deux moitiés l'une par rapport à l'autre. Il se pose donc deux questions :

– La molécule dans son ensemble est-elle plane ?

– Si elle l'est, les deux O et les deux H sont-ils face à face du même côté de l'axe de la molécule (comme ci-dessus), ou de part et d'autre de cet axe ?





Il s'agit d'un problème de conformation (rotation autour d'une liaison simple). Les liaisons C=O sont fortement polarisées, avec un pôle négatif sur l'oxygène. De ce fait, la conformation où les deux C=O sont du même côté, donne lieu à un moment dipolaire (addition de deux moments dipolaires de liaison), par contre l'autre donne lieu à un moment dipolaire résultant nul (par compensation des deux contributions). Cette constatation ne nous permet cependant pas de trancher en faveur d'une structure plus stable que l'autre. Un autre paramètre, que nous n'avons pas encore évoqué parce qu'il n'entre pas dans le modèle de Lewis, est la délocalisation des doubles liaisons. Deux liaisons doubles séparées par une liaison simple sont conjuguées : le caractère de liaison multiple se délocalise sur les trois liaisons ce qui stabilise la molécule (*cf.* benzène). Pour que cette délocalisation soit maximale les quatre atomes doivent être dans un même plan. La libre rotation est bloquée, et les deux formes planes existant [*Ex. 5.5*].

CHAPITRE 6

États de la matière – Quantité de matière – État gazeux – État liquide

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière du chapitre 8 de la 6e édition du Cours de *Chimie Physique*.

PRÉALABLES

- Définitions : quantité de matière ; mole ; constante d'Avogadro ; masses molaires atomiques et moléculaires.
- Loi d'Avogadro ; volume molaire des gaz.
- Loi des gaz parfaits.*
- Bases de la théorie cinétique des gaz : énergie cinétique et vitesses moyennes des molécules, influence de la température, origine de la pression.
- Principaux types de forces de cohésion (interactions ionique, ion-dipôle et dipôle-dipôle ; forces de dispersion ; liaison hydrogène).

* Tous les gaz seront supposés parfaits.

SAVOIR-FAIRE

- Convertir réciproquement masse, quantité de matière et nombre d'atomes (ou de molécules).
- Appliquer la loi des gaz parfaits à partir de données exprimées dans les diverses unités en usage.
- Pour les gaz, convertir réciproquement masse, quantité de matière et volume (calculé dans les conditions normales de température et de pression, soit $V_{T,p,N}$).
- Utiliser les relations entre la vitesse moyenne des molécules, leur masse, leur énergie cinétique et la température.
- Reconnaître la nature des forces de cohésion intervenant au sein d'une espèce donnée.

Exercice 6.1 États de la matière

Les états solide et liquide sont des états condensés et l'état gazeux un état non condensé. Pour donner toute leur signification à ces deux termes, calculez le volume moyen dont dispose une molécule dans le diazote solide, liquide et gazeux. Dans chaque cas, recherchez également quelle est la fraction de

l'espace occupé par les molécules (rapport du volume propre d'une molécule au volume dont elle dispose).
Données : masses volumiques du diazote solide : 1,03 $g.mL^{-1}$, et du diazote liquide : 0,81 $g.mL^{-1}$. Volume d'une molécule : $2,4.10^{-29}$ m^3.

Solution

La question posée ne soulève pas de difficultés théoriques, et la stratégie est à peu près évidente : déterminer la masse d'une molécule, puis le nombre de molécules présentes dans 1 mL du solide, du liquide ou du gaz, et enfin le volume moléculaire.

Vous ne disposez pas de la masse volumique du gaz, mais elle est facile à calculer (vous avez la liberté de choisir la valeur de la température, et le plus simple est de choisir 0 °C, ou 273 K).

➤ État solide

- Masse d'une molécule :
  m = masse molaire / constante d'Avogadro = 28 $g.mol^{-1}$ / $6,02.10^{23}$ mol^{-1} = $4,6.10^{-23}$ g.
- Nombre de molécules dans 1 mL :
  N = 1,03 $g.mL^{-1}$ / $4,6.10^{-23}$g = $2,2.10^{22}$ mL^{-1}.
- Volume disponible par molécule dans le solide :
  V = 1 mL / $2,2.10^{22}$ = $4,5.10^{-23}$ mL = **$4,5.10^{-29}$ m^3**.
- Fraction du volume occupée par les molécules :
  $2,4.10^{-29}$ m^3 / $4,5.10^{-29}$ m^3 = 0,53 (ou **53 %**, et 47 % de vide).

Pour interpréter ce dernier résultat, il est intéressant de savoir quelle fraction de l'espace occupent des sphères tangentes serrées les unes contre les autres, ou encore quelle proportion de vide elles laissent entre elles. Comparez donc le volume d'un cube et celui de la sphère inscrite dans ce cube.

- Volume d'un cube d'arête égale à 1cm : 1 cm^3.
- Volume d'une sphère de diamètre égal à 1 cm : 0,52 cm^3.

On voit donc (bien que les molécules de diazote ne soient pas des sphères) que le taux d'occupation de l'espace dans le diazote solide correspond à un empilement compact de molécules au contact les unes des autres.

➤ État liquide

Le même procédé de calcul donne :

- Volume disponible pour une molécule dans le liquide : **$5,7.10^{-29}$ m^3**.
- Fraction de l'espace occupée : 0,42 (ou **42 %**, et 58 % de vide).

Dans l'état liquide, les molécules sont un peu desserrées par rapport à l'état solide, mais le gain de liberté est minime.

➤ État gazeux

- Masse volumique (0 °C, 1 atm) = masse molaire / volume molaire normal.

$$\rho = 28\ g.mol^{-1} / 22\ 414\ mL.mol^{-1} = 1,25.10^{-3}\ g.mL^{-1}.$$

On trouve ensuite :

- Volume disponible pour une molécule dans le gaz : **$3{,}7.10^{-26}$ m^3**.
- Fraction de l'espace occupée : $6{,}6.10^{-4}$ (**0,06 %**, et 99,94 % de vide).

En moyenne, une molécule dispose d'un espace 1 500 fois plus grand que son propre volume.

■ *En quoi ces résultats expliquent-ils la grande différence qui existe toujours entre les enthalpies du fusion et de vaporisation (par exemple, pour le diazote, respectivement 0,7 et 5,6 kJ.mol^{-1}) ?*

Pour provoquer ces changements d'état, il faut vaincre les forces de cohésion qui tendent à maintenir les molécules les unes contre les autres, et ces enthalpies mesurent l'énergie nécessaire pour réaliser le changement d'état. L'énergie nécessaire pour éloigner les molécules aux distances qu'on trouve dans l'état gazeux est beaucoup plus grande que celle qui est nécessaire pour leur donner seulement un peu plus de liberté dans l'état liquide.

Exercice 6.2 Définitions : Quantité de matière, constante d'Avogadro, mole

Donner les définitions de la quantité de matière, de la constante d'Avogadro et de la mole.
Comment calcule-t-on la quantité de matière à partir de sa masse ?

Solution

1. *Ces définitions* sont essentielles pour passer du niveau microscopique au niveau macroscopique :

- **la quantité de matière**, notée *n*, **est une grandeur proportionnelle au nombre d'entités élémentaires N contenues dans la substance considérée** (spécifiques de cette substance) ;
- **le coefficient de proportionnalité entre le nombre N et la grandeur *n* est appelée constante d'Avogadro et notée N_A,**
  – soit $N = N_A \,.\, n$;
  – N_A est une constante déterminée expérimentalement et dont la valeur est :

$$N_A = 6{,}022.10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

- **La mole est la quantité de matière qui contient autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kg de carbone–12.**

2. Calcul de la quantité de matière à partir de sa masse :

$$\boldsymbol{n = m/M}$$

Dans la relation liant *n*, *m* et *M*, l'introduction des unités lors du calcul d'une de ces trois grandeurs permet de ne pas faire d'erreur.

Exemple d'application pour une masse de 43,5 g de butane (de masse molaire 58 g/mol) :

$n = 43{,}5\ \text{g} / 58\ \text{g.mol}^{-1} = 0{,}75\ \text{mol}$

Exercice 6.3 Calcul de quantité de matière

Dans les deux tableaux ci-après, donner des valeurs numériques aux lettres. Le premier tableau concerne des liquides ou des solides, et le second concerne des gaz (les valeurs des masses molaires atomiques se trouvent dans l'Annexe E).

Corps	Masse Molaire M/g.mol^{-1}	Quantité de matière n/mol	Masse m
Glucose ($C_6H_{12}O_6$)	(a)	3,5	(b)
Acide sulfurique (H_2SO_4)	(c)	(d)	54 g
Cuivre (Cu)	(e)	(f)	72 mg
D.D.T. (C_{14} H_9 Cl_5)	(g)	$1,2.\ 10^{-3}$	(h)
Alumine	(i)	2,41	245,8 g
Silice	(j)	$1,7.10^2$	10,2 kg

TABLEAU 1

Corps	Masse Molaire M/g.mol^{-1}	Quantité de matière n/mol	Masse m	Volume ($V_{T,P,N}$)
Difluor (F_2)	(k)	(l)	(m)	0,2 L
Argon (Ar)	(n)	(o)	0,270 kg	(p)
Ozone	(q)	(r)	$1,4.10^3$ g	0,662 m^3

TABLEAU 2

L'introduction des unités dans le calcul des grandeurs physiques [*Ex. 6.2*] permet de ne pas faire d'erreur pour écrire la relation liant n, m et M.

La détermination des données manquantes est fondée sur la relation qui existe entre M, m et n [*Ex. 6.2*]. La masse molaire peut être calculée par addition des masses molaires atomiques (formule du composé indiquée), ou être déduite des valeurs de m, n ou V.

Solution

(a) 180 g.mol^{-1} (d) 0,55 mol (g) 354,4 g.mol^{-1} (j) 60 g.mol^{-1} (m) 0,34 mg (p) 153,3 L
(b) 630 g (e) 63 g.mol^{-1} (h) 0,43 g (k) 38 g.mol^{-1} (n) 40 g.mol^{-1} (q) 48 g.mol^{-1}
(c) 98 g.mol^{-1} (f) $1,14.10^{-3}$ mol (i) 102 g.mol^{-1} (l) $8,9.10^{-3}$ mol (o) 6,75 mol (r) 29,2 mol

Exercice 6.4 Relation entre masse et quantité d'atomes

Parmi les échantillons de matière suivants, quel est celui qui contient le plus grand nombre d'atomes ?

a) 1 g de zinc
b) 1 g d'ammoniac NH_3
c) 1 g d'hélium
d) 1 g de benzène C_6H_6

La question posée consiste en définitive à établir une relation entre le niveau macroscopique (celui de la masse de 1 g) et le niveau microscopique (celui de la réalité des atomes et des molécules). La clé du passage d'un niveau à l'autre est la quantité

de matière. Une quantité de matière correspond à la fois à une certaine masse (la masse molaire, atomique ou moléculaire) et à un nombre défini d'entités constitutives de la matière. Mais attention : ces entités constitutives vont être soit des atomes (zinc, hélium), soit des molécules (ammoniac, benzène).

Déterminons d'abord la quantité de matière n, égale à m/M, que représente chacun des échantillons [*Ex. 6.2*] (les masses molaires atomiques sont disponibles dans l'Annexe E).

a) $n = 1\ \text{g} / 65{,}4\ \text{g.mol}^{-1} = 1{,}53.10^{-2}$ mol
b) $n = 1\ \text{g} / 17\ \text{g.mol}^{-1} = 5{,}9.10^{-2}$ mol
c) $n = 1\ \text{g} / 4\ \text{g.mol}^{-1} = 2{,}5.10^{-1}$ mol
d) $n = 1\ \text{g} / 78\ \text{g.mol}^{-1} = 1{,}28.10^{-2}$ mol

Pour Zn et He, n représente une quantité d'atomes. Mais pour l'ammoniac et le benzène n représente une quantité de molécules, qu'il faut multiplier par le nombre d'atomes constituant la molécule : 4 pour l'ammoniac et 12 pour le benzène. La quantité d'atomes dans chaque échantillon est donc en définitive :

a) $n = 1{,}53.10^{-2}$ mol
b) $4n = 2{,}36.10^{-1}$ mol
c) $n = 2{,}5.10^{-1}$ mol
d) $12n = 1{,}54.10^{-1}$ mol

C'est donc l'échantillon (c) qui contient le plus d'atomes. Une mole correspondant à $6{,}02.10^{23}$ atomes, il en contient $2{,}5.10^{-1}$ mol $\times$ $6{,}02.10^{23}$ mol^{-1} = **$1{,}5.10^{23}$ atomes**.

Exercice 6.5 Pression d'un gaz

Pourquoi la pression d'un gaz dans une enceinte augmente-t-elle si on élève sa température, ou si on augmente la quantité de ce gaz, et diminue-t-elle si on augmente le volume qu'il occupe ?

Solution

Ne répondez pas « Parce que $p = nRT/V$ »… ! La loi des gaz parfaits traduit formellement et quantitativement cette dépendance de la pression vis-à-vis des autres variables d'état que sont T, V ou n, mais ne l'explique pas. Il n'est pas bon de l'appliquer mécaniquement dans les problèmes, et bien des erreurs peuvent être évitées si on a clairement pris conscience de la réalité physique qu'elle recouvre.

C'est une loi macroscopique (les grandeurs p, V, T, et n sont mesurables à notre échelle), mais elle traduit une réalité microscopique (à l'échelle des molécules).

■ *Quelle est l'origine de la pression exercée par un gaz, sur une paroi ?*

La pression traduit une action du gaz sur la paroi, et cette action résulte des chocs exercés sur elle par les molécules du gaz, toujours en mouvement. Plus il y a de chocs par unité de surface et par unité de temps, et plus ces chocs sont énergiques, plus la pression est forte. Fréquence et énergie des chocs, tout est là. Comment alors expliquer les effets d'une variation de la température T, du volume V ou de la quantité n de gaz ?

- *Augmentation de la quantité de gaz contenue dans un volume donné (augmentation de n)* : on augmente le nombre de molécules par unité de volume, donc aussi le nombre de chocs par unité de surface de la paroi pendant un intervalle de temps donné.

- *Diminution de volume offert à une quantité donnée de gaz* : la conséquence est la même.
- *Augmentation de la température* : on augmente l'agitation moléculaire, la vitesse de translation des molécules et leur énergie cinétique ; les chocs sont à la fois plus fréquents et plus forts, et p augmente.

Bien entendu, une diminution de n ou de T, ou une augmentation de V, auraient les effets inverses.

Essayer de voir mentalement les molécules du gaz, l'augmentation ou la diminution de leur nombre par unité de volume si n ou V (ou les deux) varie, la modification de leur vitesse si T varie.

La relation $p = nRT/V$ apporte l'aspect quantitatif (la pression est une fonction linéaire de n/V et de T), et permet de prévoir le résultat d'une variation simultanée de plusieurs variables.

Exercice 6.6 Pression d'un gaz

La pression exercée par un gaz est fixée si n, V et T sont fixés, quelle que soit la nature de ce gaz. Or la pression résulte des chocs des molécules de gaz sur les parois, et on aurait pu s'attendre à ce que ces chocs soient d'autant plus forts, et la pression d'autant plus grande, que la masse des molécules est plus grande. Pourquoi n'en est-il pas ainsi ?

Solution

■ *La force des chocs est liée à la valeur de l'énergie cinétique des molécules. Que dit la théorie cinétique des gaz à propos de cette énergie cinétique ? De quoi dépend-elle ?*

Premier point : les molécules d'un gaz n'ont pas toutes la même énergie cinétique, et on ne peut parler que d'énergie cinétique moyenne.

D'autre part, cette énergie cinétique moyenne ne dépend que de la température, puisqu'elle vaut $3/2\ kT$ (k : constante de Boltzmann). À une température donnée, elle est la même quelle que soit la nature du gaz, et quelle que soit, par conséquent, la masse des molécules. Ceci implique évidemment, puisque par ailleurs cette énergie cinétique est aussi égale à $mv^2/2$, que la vitesse de translation des molécules soit d'autant plus faible que leur masse est plus grande.

Cette réponse à la question posée explique également que la pression varie de la même façon en fonction de la température pour tous les gaz (loi de Gay-Lussac).

Il y a donc une relation très directe (à laquelle vous n'aviez peut-être pas pensé) entre la loi des gaz parfaits (loi macroscopique) et la théorie cinétique des gaz (théorie microscopique).

Exercice 6.7 Loi des gaz parfaits

a) Quelle est la quantité de gaz qui occupe un volume de 80 L sous une pression de 2,5 bar et à 60 °C ?

b) Quel serait le volume occupé sous 1,8 bar et à 20 °C ?

c) Que signifie l'expression « volume ramené aux conditions normales de température et de pression » ?

d) Quel est le volume occupé par une mole de gaz parfait à 0 °C sous la pression de référence ?

Solution

a) La loi des gaz parfaits s'écrit :

$$n = \frac{pV}{RT}$$

La quantité n se calcule facilement à condition d'utiliser pour toutes les grandeurs physiques les unités du Système International : n en mol, p en Pa, V en m^3 et T en K. Notons que 1 Pa = 1 Nm^{-2} (par définition de sorte que 1 $Pa.m^3$ = 1 N.m = 1 J). Par ailleurs, la constante R vaut 8,314 $JK^{-1}mol^{-1}$, soit :

$$\boldsymbol{n} = \frac{2{,}5.10^5 \text{ Pa} \times 0{,}080 \text{ m}^3}{8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 293 \text{ K}} = \mathbf{8{,}21 \text{ mol}}$$

b) Pour une quantité donnée de gaz, le volume occupé dépend de la température et de la pression :

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{p_2 V_2}{RT_2}$$

$$V_2 = V_1 \times \frac{p_1}{p_2} \times \frac{T_2}{T_1}$$

soit :

$$\boldsymbol{V_2} = 0{,}080 \text{ m}^3 \times \frac{2{,}5.10^5 \text{ Pa}}{1{,}8.10^5 \text{ Pa}} \times \frac{293 \text{ K}}{333 \text{ K}} = \mathbf{0{,}098 \text{ m}^3}$$

c) Le volume occupé par un gaz dépend non seulement de la quantité de ce gaz mais aussi des conditions de température et de pression dans lesquelles se trouve le gaz. Si on veut comparer des quantités de gaz, il faut comparer les volumes occupés dans les mêmes conditions de température et de pression.

Habituellement on choisit les **conditions « normales »** qui sont $\boldsymbol{p_N}$ = **101 325 Pa** et $\boldsymbol{T_N}$ = **273,15 K**. C'est dans les conditions normales de température et de pression qu'une mole de gaz parfait occupe le volume :

$$V_{m,TpN} = \frac{1 \text{ mol} \times 8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 273{,}15 \text{ K}}{101\,325 \text{ Pa}}$$

soit :

$$V_{m,TpN} = \mathbf{0{,}022413 \text{ m}^3\text{mol}^{-1}}$$

d) Sous la pression de référence, $p° = 10^5$ Pa, et à 0 °C (= 273,15 K), une mole de gaz parfait occupe le volume :

$$V_m^\circ(273{,}15 \text{ K}) = \frac{1 \text{ mol} \times 8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 273{,}15 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}}$$

soit :

$$V_m^\circ(273{,}15 \text{ K}) = \mathbf{0{,}022710 \text{ m}^3\text{mol}^{-1}}$$

Exercice 6.8 Constante des gaz

La constante R (constante des gaz) intervient souvent dans les calculs.
Calculez la valeur de R, sachant que le volume molaire du gaz parfait pris dans les conditions normales de température et de pression est de 22,414 $L.mol^{-1}$.

Solution

Il suffit d'attribuer à *P, V, n* et *T* des valeurs cohérentes correspondant à une mole de gaz dans les conditions normales (101 325 Pa, 273,15 K). En portant ces valeurs dans la relation $pV = nRT$ on peut calculer *R*.

- *Unités SI* : 1 mol de gaz occupe, à 273,15 K et sous une pression de 101 325 Pa, un volume de $2{,}2414.10^{-2}$ m^3. Donc :

$$\boldsymbol{R} = \frac{pV}{nT} = \frac{101\,325 \text{ Pa} \times 2{,}2414.10^{-2}\text{m}^3\text{mol}^{-1}}{1 \text{ mol} \times 273{,}15 \text{ K}} = \mathbf{8{,}314\ JK^{-1}mol^{-1}}$$

■ *Pourquoi, exprime t-on R en JK^{-1} mol^{-1} (J : joule) et non en $Pa.m^3.K^{-1}.mol^{-1}$?*

Les deux expressions sont équivalentes et correctes, mais la seconde est plus simple et fait apparaître une unité d'énergie, le joule, qui intervient souvent en thermodynamique. Le passage de l'une à l'autre se justifie ainsi : 1 Pa = 1 N.m^{-2} (par définition) de sorte que 1 Pa.m^3 = 1 N.m^{-2}.m^3 = 1 N.m = 1 J.

Un conseil : vous pouvez mémoriser la valeur de $R = 8{,}314$ JK^{-1} mol^{-1}. Prenez l'habitude, avant de faire un calcul, de convertir toutes les valeurs numériques en unités SI.

Exercice 6.9 Masse volumique des gaz

8 g d'un gaz dont la masse molaire est 44 g.mol^{-1} se trouvent, à 25 °C, sous une pression de $1{,}8.10^5$ Pa. Quelle est, dans ces conditions, la valeur de sa masse volumique ?

Solution

La masse volumique d'un gaz n'est pas une constante physique, mais dépend des conditions dans lesquelles il se trouve. Plus la pression est élevée, plus il y a de molécules dans un volume donné, et plus ρ est grand (puisque c'est la masse de matière contenue dans l'unité de volume).

Raisonnez par étapes, en partant de la relation qui définit la masse volumique : $\rho = m/V$ (relation 1) : vous ne connaissez pas V et il faudra donc le calculer.

Le volume n'est pas entièrement défini par *T* et *p*, car il dépend aussi de la quantité de matière *n* : $V = nRT/p$ (relation 2) ; *n* peut se déduire des données : $n = m/M$ (relation 3).

Vous pouvez remonter du calcul de *n* à celui de *ρ*, en utilisant successivement les trois relations (3), (2) et (1), mais il est plus élégant de les intégrer d'abord en une seule relation avant d'utiliser les données numériques :

$$(1) \text{ et } (2) \rightarrow \rho = \frac{mp}{nRT} \quad \text{et compte tenu de (3) : } \rho = \frac{Mp}{RT}.$$

En portant dans cette relation les valeurs numériques de l'énoncé, exprimées dans les unités convenables ($M = 4{,}4.10^{-2}$ kg, $T = 298$ K) on trouve $\rho = 3{,}2$ kg.m^{-3}.

Vous pouvez préférer une démarche plus proche de la réalité physique, plus intuitive, et en même temps plus générale puisqu'elle est indépendante de la masse du gaz.

Dans les conditions normales (0 °C, 1 atm), 1 mole du gaz occupe 22,4 litres, mais dans les conditions indiquées, le volume molaire vaudrait :

$$V = 22{,}4\ \text{L.mol}^{-1} \times \frac{1{,}013.10^5\ \text{Pa}}{1{,}8.10^5\ \text{Pa}} \times \frac{298\ \text{K}}{273\ \text{K}} = 13{,}8\ \text{L.mol}^{-1}$$

Dans ces conditions, $\rho = M/V = 44$ g.mol^{-1} : 13,8 L.mol^{-1} = **3,2 g.L^{-1}** = 3,2 kg.m^{-3}

Exercice 6.10 Agitation moléculaire

Une démonstration classique, à propos de la vitesse de translation des molécules de gaz, consiste à placer simultanément aux deux extrémités d'un long tube de verre un tampon d'ouate imprégné d'ammoniaque (d'où se dégage du gaz ammoniac NH_3) et un autre imprégné d'acide chlorhydrique (d'où se dégage du chlorure d'hydrogène HCl gazeux). Les deux gaz progressent l'un vers l'autre dans le tube et leur point de rencontre est rendu visible par la formation d'un petit nuage blanc, constitué de microcristaux de chlorure d'ammonium NH_4Cl qui se forment quand ils réagissent ensemble.

a) Ce nuage se forme aux 3/5 de la longueur du tube, à partir de l'extrémité où se trouve l'ammoniac. Comment montreriez-vous que cette observation illustre bien la relation qui existe entre la vitesse moyenne des molécules d'un gaz et leur masse.

b) La même démonstration pourrait être faite avec les deux gaz que sont le chlorure d'hydrogène HCl et la méthylamine CH_3NH_2. En quel point du tube, en partant de l'extrémité où se trouve HCl, verrait-on apparaître le petit nuage blanc ?

Solution

Il s'agit d'établir une relation entre la vitesse moyenne et la masse des molécules. Plus précisément, puisqu'on ne connaît que le rapport des distances parcourues par chaque type de molécules pendant un temps donné, il ne peut s'agir que de mettre en relation le rapport des masses molaires des deux espèces et le rapport des distances parcourues, qui est aussi le rapport de leurs vitesses.

Vous ne pouvez pas hésiter beaucoup car, au niveau élémentaire qui est le nôtre, la théorie cinétique des gaz n'offre que deux relations susceptibles d'être utilisées. Quelles sont ces deux relations ?

a) La première relation est la définition de l'énergie cinétique moyenne, qui fait intervenir à la fois la vitesse moyenne des molécules et leur masse : $E_c = 1/2\ mv^2$. La seconde relation indique que cette énergie cinétique moyenne est fonction seulement de la température : $E_c = 3/2\ kT$. Si on affecte l'indice 1 à l'ammoniac et l'indice 2 au chlorure d'hydrogène, on peut écrire :

$$\frac{1}{2}M_1v_1^2 = \frac{1}{2}M_2v_2^2 = \frac{3}{2}kT$$

d'où : $$\frac{v_1^2}{v_2^2} = \frac{M_2}{M_1} \quad \text{et} \quad \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{36{,}5}{17}} = 1{,}46$$

v_1 représente approximativement une fois et demie v_2, ou encore v_1 et v_2 sont dans le rapport de 3 à 2, comme le sont les distances parcourues pendant le même temps par l'ammoniac et le chlorure d'hydrogène respectivement.

b) Les masses molaires de HCl et CH_3NH_2 sont respectivement 36,5 et 31 $g.mol^{-1}$. Le mode de calcul précédent permet d'établir que le rapport de leurs vitesses moyennes respectives est 0,92 (HCl étant le plus lent). La rencontre des deux gaz aura donc lieu, et le petit nuage apparaîtra, presque au milieu du tube, mais un peu plus près de l'extrémité où se trouve HCl (une plus grande précision n'est pas justifiée, car ce petit nuage n'est pas ponctuel et sa position n'est pas définie de façon vraiment exacte).

CHAPITRE 7

Structure des cristaux

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière du chapitre 9 de la 6° édition du Cours de *Chimie Physique*.

PRÉALABLES

- Description des différentes structures types.
- Relations entre les paramètres de maille et les rayons ioniques ou atomiques au sein des différentes structures types.
- Nombre de groupements formulaires par maille, compacité et coordinence des atomes ou des ions au sein des différentes structures types.
- Principe de la diffraction des rayons X par un cristal et principe de la détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X.
- Relations élémentaires entre structure et propriétés physiques dans un cristal.

SAVOIR-FAIRE

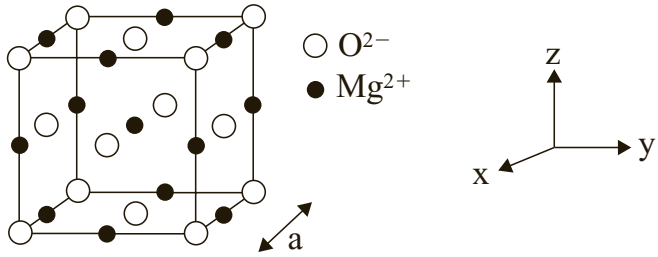
- Dessiner une maille élémentaire à partir des coordonnées des ions ou atomes présents.
- Effectuer des projections de mailles cristallines élémentaires sur un plan donné.
- Calculer les distances caractéristiques au sein d'une structure cristalline.
- Déterminer la coordinence d'un ion ou d'un atome et déduire de cette valeur, la nature du polyèdre de coordination correspondant.
- Décrire les structures cristallines en termes d'empilements de polyèdres.
- Calculer la masse volumique et la compacité relatives à une structure cristalline.
- Dessiner des plans réticulaires (hkl) donnés au sein d'une structure cristalline.
- Appliquer la loi de Bragg.

Exercice 7.1 Structure de l'oxyde de magnésium MgO

La structure ci-après représente la maille élémentaire de l'oxyde de magnésium MgO. Son paramètre de maille a est égal à 4,1 Å.

a) De quel type de structure s'agit-il ?

b) Décrire la structure en considérant la maille élémentaire ayant pour origine les ions Mg^{2+}.



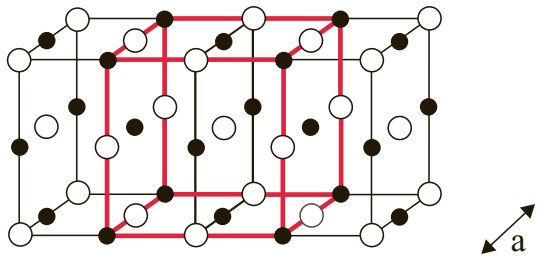
c) Quel est le polyèdre de coordination formé par les ions O^{2-} autour de l'ion Mg^{2+}, en déduire celui formé par les ions Mg^{2+} autour de l'ion O^{2-}.

d) En considérant la maille élémentaire ayant pour origine les ions O^{2-}, décrire la structure en terme d'empilement de polyèdres.

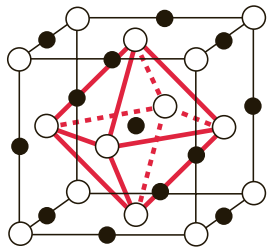
Solution

a) Dans la maille élémentaire présentée ci-dessus, les ions O^{2-} décrivent un **réseau cubique à faces centrées dans lequel les ions Mg^{2+} occupent la totalité des sites octaédriques**. Cette maille cristalline est donc la même que celle du chlorure de sodium (NaCl) souvent prise comme exemple.

b) En considérant deux mailles élémentaires, la maille élémentaire, ayant pour origine un ion Mg^{2+}, apparaît (en rouge sur la figure ci-dessous) : **les ions Mg^{2+} forment un réseau cubique à faces centrées dans lequel les ions O^{2-} occupent la totalité des sites octaédriques. Les deux réseaux cubiques à faces centrées sont décalés (sur la figure) d'une translation** $\vec{t} = 1/2\,\vec{b}$.

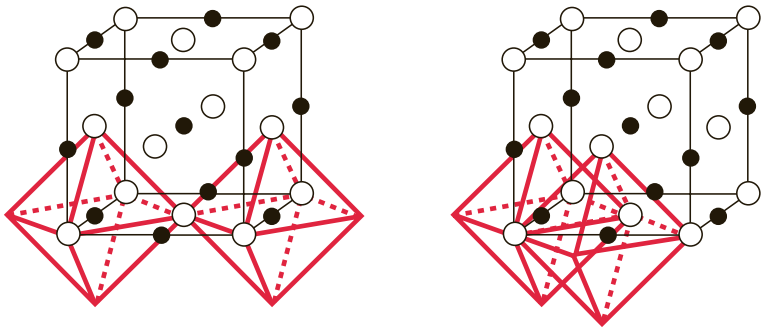


c) Comme nous l'avons vu à la question a, les ions Mg^{2+} occupent la totalité des sites octaédriques du réseau cubique à faces centrées formés par les ions O^{2-}. Le polyèdre formé par ces derniers autour de l'ion Mg^{2+} est donc un octaèdre. De même, **le polyèdre de coordination formé par les ions Mg^{2+} autour de l'ion O^{2-} est un octaèdre**. Dans la figure ci-dessous, est dessiné le polyèdre de coordination autour de l'ion Mg^{2+} situé au centre de la maille élémentaire.

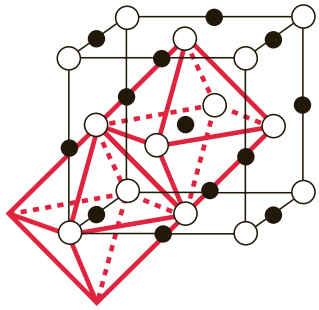


d) Afin de décrire la structure de MgO en termes d'empilement d'octaèdres nous allons considérer l'octaèdre dont le centre (l'ion Mg^{2+}) a pour coordonnées (1/2, 0, 0).

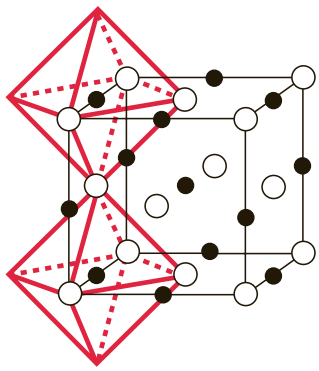
Nous allons dans un premier temps considérer les octaèdres voisins situés dans un même plan (z = 0) : cet octaèdre possède (i) 4 octaèdres voisins et il partage un sommet avec chaque octaèdre (ii) 4 autres octaèdres voisins et il partage une arête avec chaque octaèdre.



Considérons maintenant les octaèdres voisins dont les centres ont une coordonnée z égale à 1/2 et – 1/2. L'octaèdre possède 8 octaèdres voisins et il partage une arête avec chaque octaèdre.



Considérons enfin les octaèdres voisins dont les centres ont une coordonnée z égale 1 et –1. L'octaèdre possède 2 octaèdres voisins et il partage un sommet avec chaque octaèdre.



En résumé, **l'octaèdre dont le centre (l'ion Mg^{2+}) a pour coordonnées (1/2, 0, 0) partage ses 6 sommets avec 6 octaèdres voisins et il partage également ses 12 arêtes avec 12 autres octaèdres voisins**. Enfin, l'ensemble des octaèdres possède aussi cet environnement.

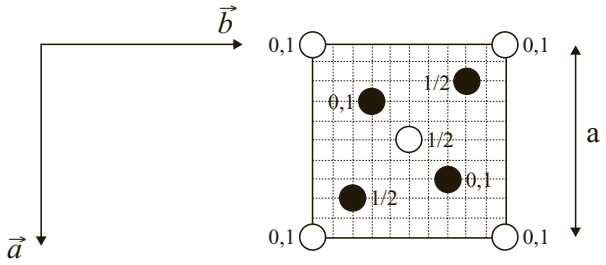
Exercice 7.2 Structure du dioxyde de titane

Il existe trois variétés allotropiques du dioxyde de titane (TiO_2) : la structure brookite, la structure anatase et la structure rutile. C'est à cette dernière que nous allons nous intéresser. La maille élémentaire de la structure rutile est de symétrie quadratique ; ses paramètres de maille sont $a = b = 4{,}58$ Å, $c = 2{,}95$ Å et $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

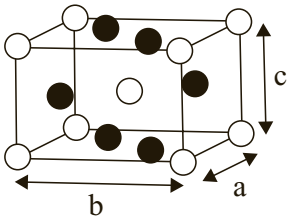
Au sein de la maille élémentaire, les coordonnées de tous les ions présents sont :
Ti^{4+} : (0, 0, 0) ; (0, 0, 1) ; (1, 0, 0) ; (1, 0, 1) ; (0, 1, 0) ; (0, 1, 1) ; (1, 1, 0) ; (1, 1, 1) ; (1/2, 1/2, 1/2)
O^{2-} : (0,3, 0,3, 0) ; (0,3, 0,3 , 1) ; (0,7, 0,7, 0) ; (0,7, 0,7, 1) (0,8, 0,2, 1/2) (0,2, 0,8, 1/2)
a) Faire une projection de cette maille dans le plan de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$). Dessiner alors la maille de TiO_2 en perspective.
b) Calculer les différentes distances Ti-Ti au sein de cette maille. En déduire la coordinence du titane par rapport à lui-même.
c) En considérant l'ion titane au centre de la maille, calculez toutes les distances Ti-O. En déduire la coordinence du titane par rapport à l'oxygène.
d) Calculer la masse volumique de TiO_2 de structure rutile.
Données : N_A=6,02.10^{-23} mol^{-1} ; M_{Ti} = 48 g.mol^{-1} et M_O = 16 g.mol^{-1}

Solution

a) La maille élémentaire de la structure rutile est de symétrie quadratique et ses paramètres de maille sont $a = b = 4{,}58$ Å, $c = 2{,}95$ Å et $\alpha = \beta = \gamma = 90°$. Le plan de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$) est donc un carré dont la longueur du côté est égale à 4,58 Å. Il s'agit donc de placer tous les ions de la maille élémentaire dans ce plan. Les coordonnées des ions dans le plan de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$) ne seront pas indiquées, seule la coordonnée z de chaque ion sera précisée. À partir de cette projection, la maille élémentaire de la structure rutile peut être construite. (Figures ci-dessous).



Projection de la maille rutile sur le plan de base ($\vec{a}$,$\vec{b}$)



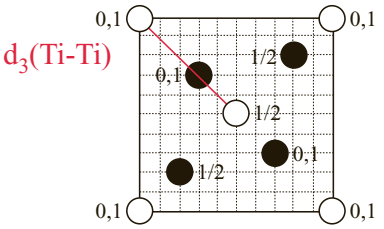
Maille rutile en perspective

b) Pour calculer les distances Ti-Ti, nous allons considérer l'ion Ti^{4+} en (0, 0, 0). Cet ion Ti^{4+} a comme voisins :

- 4 ions Ti^{4+} distants de a ; d_1(Ti-Ti) = 4,58 Å
- 2 ions Ti^{4+} distants de c ; d_2(Ti-Ti) = 2,95 Å
- 8 ions Ti^{4+} (4 ions en z = 1/2 et 4 en z = –1/2)

distants de d que nous devons calculer (d_3(Ti-Ti)).
En appliquant le théorème de Pythagore :

$$d_3(\text{Ti-Ti}) = \sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2} = 3{,}56 \text{ Å}$$



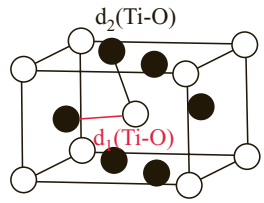
En appliquant ce raisonnement aux autres ions Ti^{4+}, nous trouvons le même résultat. **Les ions Ti^{4+} possèdent donc deux ions Ti^{4+} voisins distants de d_2(Ti-Ti) = 2,95 Å. La coordinence du titane par rapport à lui-même est donc : Ti/Ti = [2].**

c) Considérons l'ion Ti^{4+} en (1/2, 1/2, 1/2), il possède comme voisins :

- 2 ions O^{2-} situés dans le même plan z = 1/2 distants de d_1(Ti-O) (à calculer)
- 4 ions O^{2-} situés dans les plans z = 0 et z = 1 distants de d_2(Ti-O) (à calculer)

En appliquant le théorème de Pythagore,

- $d_1(\text{Ti-O}) = \sqrt{(0{,}3a)^2 + (0{,}3a)^2} = 1{,}94$ Å
- $d_2(\text{Ti-O}) = \sqrt{[(0{,}2a)^2 + (0{,}2a)^2] + \left(\frac{c}{2}\right)^2} = 1{,}96$ Å



En appliquant ce raisonnement aux autres ions Ti^{4+}, nous trouvons le même résultat. **Les ions Ti^{4+} possèdent donc comme voisins : deux ions O^{2-} distants de d_1(Ti-O) = 1,94 Å et quatre ions O^{2-} distants de d_2(Ti-O) = 1,96 Å. Les deux distances étant très proches, la coordinence du titane par rapport à l'oxygène est donc : Ti/O = [2 + 4].** La valeur de la coordinence nous indique que le polyèdre de coordination formé par les ions O^{2-} autour de l'ion Ti^{4+} est un octaèdre légèrement déformé.

d) La masse volumique du composé TiO_2 de structure rutile est égale à

$$\rho = \frac{Z_{TiO_2} M_{TiO_2}}{N_A V_{Maille}}$$

Calculons le nombre de groupements formulaires TiO_2 par maille, Z :

– le nombre d'ions Ti^{4+} est égal à : $n_{Ti} = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + 1 = 2$

– le nombre d'ions O^{2-} est égal à : $n_O = \left(4 \times \frac{1}{2}\right) + 2 = 4$

La formule cristallographique s'écrit donc Ti_2O_4 et **le nombre de groupements formulaires par maille vaut donc Z = 2.**

La masse molaire de TiO_2 est égale à :

$$M_{TiO_2} = M_{Ti} + 2M_O = 48 \text{ g.mol}^{-1} + 2 \times 16 \text{ g.mol}^{-1} = 80 \text{ g.mol}^{-1}$$

Le volume de la maille élémentaire est égal à :

$$V_{Maille} = a^2 \times c = (4{,}58.10^{-8} \text{ cm})^2 \times (2{,}95.10^{-8} \text{ cm}) = 6{,}189.10^{-23} \text{ cm}^3$$

La masse volumique de TiO_2 est donc égale à :

$$\rho = \frac{Z_{TiO_2}}{N_A V_{Maille}} = \frac{2 \times 80 \text{ g.mol}^{-1}}{6{,}02.10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 6{,}189.10^{-23} \text{ cm}^3} = \frac{160 \text{ g.mol}^{-1}}{6{,}02 \times 6{,}189 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3} = 4{,}3 \text{ g.cm}^{-3}$$

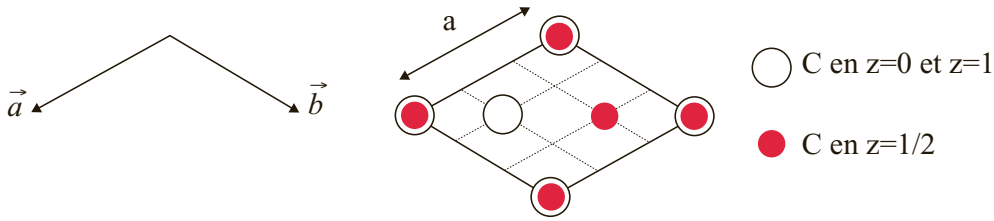
Exercice 7.3 Structure du graphite

Le graphite cristallise dans une structure de symétrie hexagonale. La maille élémentaire du graphite possède les paramètres de maille suivants : $a = b =$ 2,46 Å, $c = 6{,}69$ Å, $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$.

Les coordonnées de tous les atomes de carbone dans la maille élémentaire sont :
(0, 0, 0) ; (0, 0, 1) ; (1, 0, 0) ; (1, 0, 1) ; (0, 1, 0) ; (0, 1, 1) ; (1, 1, 0) ; (1, 1, 1) ; (0, 0, 1/2) ; (1, 0, 1/2) ; (0, 1, 1/2) ; (1, 1, 1/2) (2/3, 1/3, 0) (2/3, 1/3, 1) ; (1/3, 2/3, 1/2)
a) Faire une projection de cette maille dans le plan de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$) en distinguant les atomes de carbone qui sont en z = 0 ou 1 de ceux qui sont en z = 1/2.
b) En considérant plusieurs mailles élémentaires, décrivez l'organisation des atomes de carbone en z = 0 (ou z = 1) puis en z = 1/2. Décrire maintenant la structure graphite en terme d'empilement.
c) Calculer les distances C-C qui semblent intéressantes pour étudier la cohésion de cette structure. Commenter.
d) Calculer la compacité de la structure du graphite. Commenter.

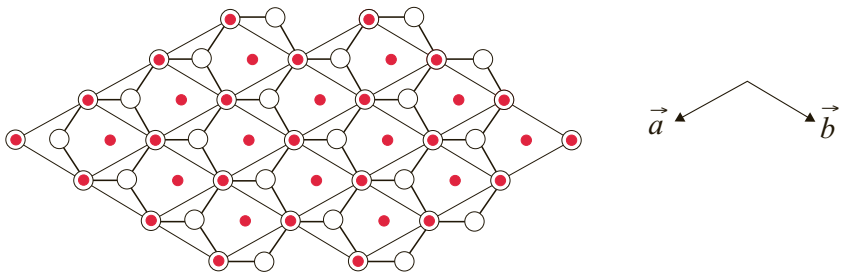
Solution

a) La maille élémentaire de la structure du graphite est de symétrie hexagonale et ses paramètres de maille sont $a = b = 2{,}46$ Å, $c = 6{,}69$ Å, $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$. Le plan de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$) est donc un losange dont la longueur du côté est égale à 2,46 Å. Il s'agit de placer tous les atomes de carbone de la maille élémentaire dans ce plan. Les coordonnées des atomes dans le plan de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$) ne seront pas indiquées, seule la coordonnée z de chaque atome sera précisée.

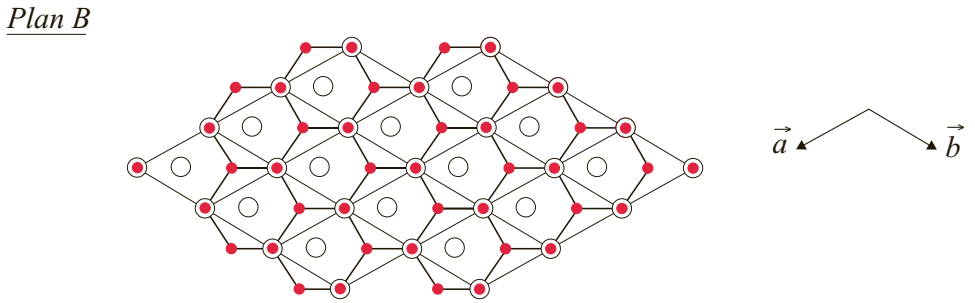


b) Afin de décrire l'organisation des atomes de carbone dans les plans z = 0 (ou 1) et z = 1/2, il est nécessaire de projeter sur le plan de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$) plusieurs mailles élémentaires du graphite. Ainsi, dans la figure ci-dessous, est mise en évidence l'organisation des atomes de carbone dans les plans z = 0 (ou 1) : les atomes de carbone forment des hexagones réguliers reliés entre eux par les sommets et chaque atome de carbone possède trois voisins dans ce plan (Plan de type A).

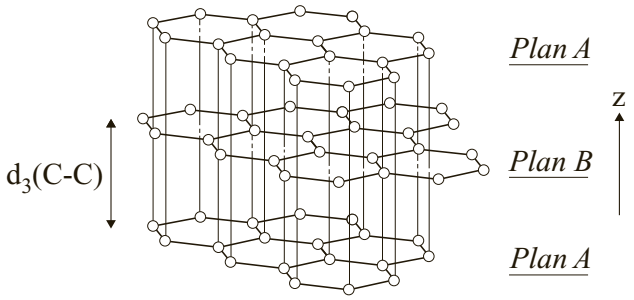
Plan A



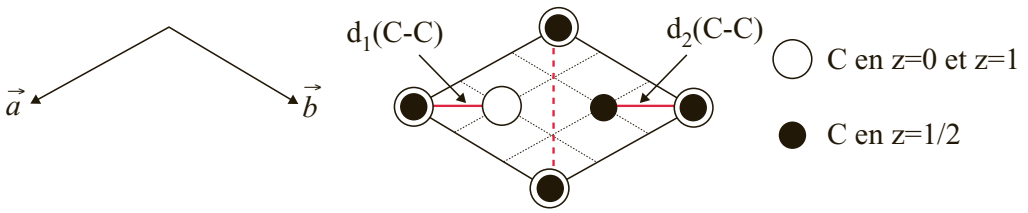
Dans la figure ci-dessous, l'organisation des atomes de carbone dans le plan z = 1/2 est cette fois représentée. Comme précédemment, les atomes de carbone forment des hexagones reliés entre eux par les sommets et chaque atome de carbone possède trois voisins (Plan de type B).



La structure du graphite consiste donc en l'empilement de plans parallèles d'hexagones réguliers dans la direction z. De plus, les hexagones formés dans le plan z = 1/2 sont décalés de ceux qui sont présents dans le plan z = 0 (ou1).



c) Les premières distances C-C intéressantes pour étudier la cohésion de cette structure sont : la distance C-C au sein des plans de type A et de type B : d_1(C-C) et d_2(C-C). En utilisant la projection de la maille élémentaire réalisée dans la question 1, nous pouvons voir que la distance d_1(C-C) dans le plan z = 0 (ou 1) est égale à celle dans le plan z = 1/2 (d_2(C-C)).



Le plan de base de la maille hexagonale du graphite est un losange formé par la juxtaposition de deux triangles équilatéraux de côté a = 2,46 Å. La distance d_1(C-C) est donc égale aux deux tiers de la hauteur du triangle équilatéral :

$$d_1(\text{C-C}) = \frac{2}{3}\sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{2}{3}\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) = 1{,}42 \text{ Å}$$

Cette distance d_1(C-C) est très proche de la longueur de la liaison C-C trouvée dans le cycle benzénique (liaison aromatique l(C-C) = 1,40 Å). Ainsi, chaque atome de carbone est fortement lié par covalence à trois autres atomes appartenant à un même plan (hybridation sp^2).

La deuxième distance C-C intéressante pour étudier la cohésion de cette structure est la distance entre deux plans d'hexagones d_3(C-C) (3ième figure de la question b). En effet, les plans parallèles d'hexagones réguliers s'empilent dans la direction z et se situent en z = 0 ; z = 1/2, z = 1 ; z = 3/2... Ils sont donc distants d'une distance $d_3(\text{C-C}) = \frac{c}{2}$ = 3,34 Å. Les plans parallèles

d'hexagones interagissent donc entre eux par des interactions de faible énergie (Forces de Van der Waals).

Il en résulte que, contrairement au diamant, le graphite est tendre car les plans d'atomes de carbones peuvent facilement glisser les uns sur les autres. Il est utilisé comme mines de crayon, comme lubrifiant…

d) La compacité d'une structure, notée C, est définie comme le rapport du volume occupé par les groupements formulaires sur le volume disponible (volume de la maille) : $C = \dfrac{ZV_{GF}}{V_{Maille}}$.

Le nombre d'atomes de carbone est égal à : $n_C = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(4 \times \frac{1}{4}\right) + \left(2 \times \frac{1}{2}\right) + 1 = 4$.

La formule cristallographique s'écrit donc C_4 et le nombre de groupements formulaires, C, par maille vaut donc Z = 4.

Le volume de maille est égal à :

$$V_{Maille} = a^2 \times c \times \sin(120) = (2{,}46.10^{-10}\ m)^2 \times (6{,}69.10^{-10}\ m)\frac{\sqrt{3}}{2} = 35{,}1^{-30}\ m^3$$

Le volume d'un groupement formulaire est :

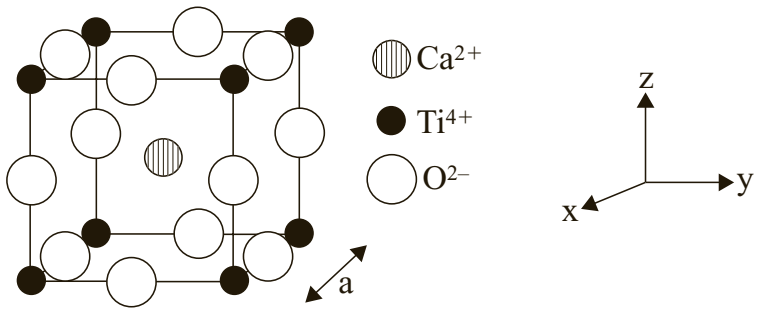
$$V_{GF} = \frac{4}{3}\pi R_C^3 = \frac{4}{3}\pi\left[\frac{d_1(C-C)}{2}\right]^3 = \frac{4}{3}\pi\left[\frac{1{,}42.10^{-10}m}{2}\right]^3 = 1{,}5.10^{-30}\ m^3$$

D'où $$C = \frac{ZV_{GF}}{V_{Maille}} = \frac{4 \times 1{,}5.10^{-30}\ \text{m}^3}{35{,}1.10^{-30}\ \text{m}^3} = \frac{6\ \text{m}^3}{35{,}1\ \text{m}^3} = 0{,}17$$

La compacité du graphite est faible puisque le volume occupé par les atomes de carbone ne représente qu'environ 17 % du volume disponible. Le graphite est utilisé comme matériau d'intercalation.

Exercice 7.4 Structure de type perovskite

Le titanate de calcium $CaTiO_3$ cristallise, à température ambiante, dans le système cubique (structure perovskite) ; la maille élémentaire de $CaTiO_3$ est présentée ci-dessous :



a) Décrire la maille élémentaire présentée ci-dessus. Faire une projection de cette maille (maille 1) sur le plan de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$).

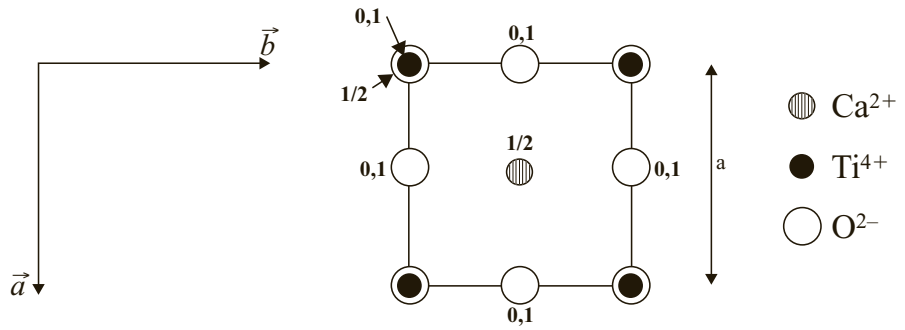
b) À l'aide cette projection, définir la maille élémentaire ayant pour origine les ions calcium (maille 2). Faire une projection de cette nouvelle maille sur le plan de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$).

c) Dessiner une vue en perspective de la maille élémentaire 2.
d) Quel est le polyèdre de coordination formé par les ions O^{2-} autour de l'ion titane ? En déduire la coordinence du titane par rapport à l'oxygène.

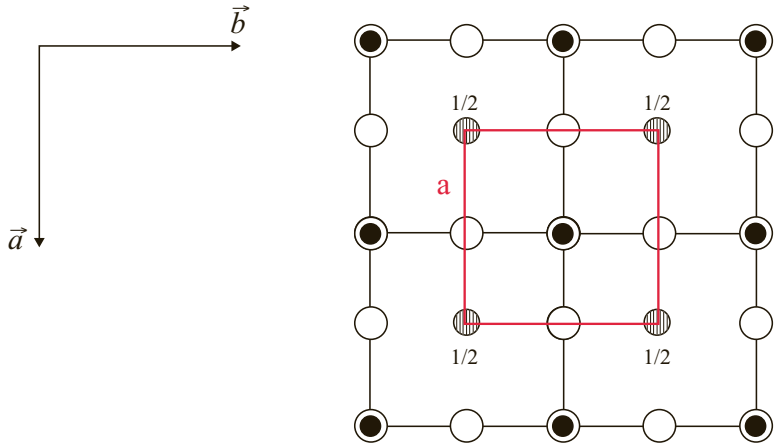
Solution

a) La maille élémentaire du titanate de calcium $CaTiO_3$ peut être décrite de la manière suivante :
– les ions Ti^{4+} constituent un réseau cubique simple
– les ions Ca^{2+} occupent tous les sites cubiques de ce réseau
– les ions O^{2-} occupent le milieu de chaque arête du cube

La maille élémentaire de la structure de $CaTiO_3$ est de symétrie cubique. Le plan de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$) est donc un carré dont la longueur du côté est égale à a. Il s'agit maintenant de placer tous les ions de la maille élémentaire dans ce plan. La projection de la maille élémentaire sur le plan de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$) est donc :

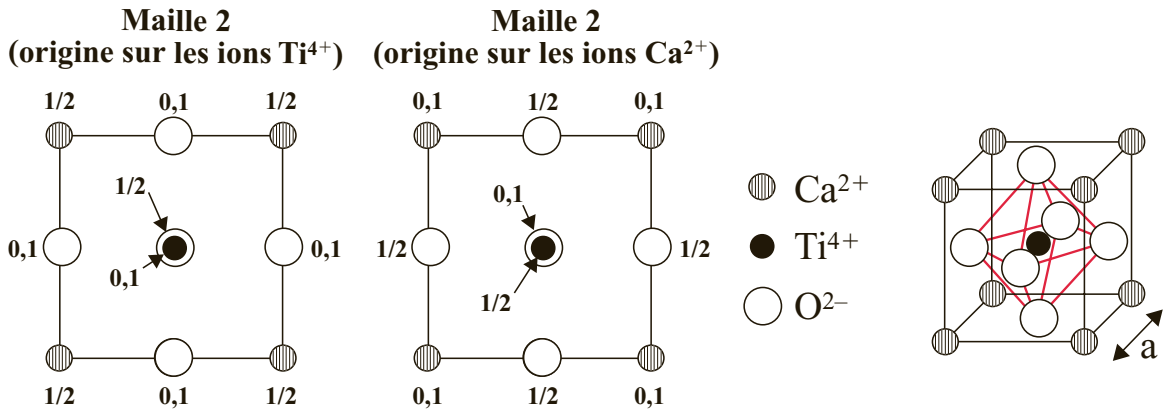


b) En considérant la projection de plusieurs mailles élémentaires (maille 1), la maille élémentaire ayant pour origine les ions calcium apparaît (en rouge sur la figure ci-dessous). Cette maille est également de symétrie cubique et son paramètre de maille (a) est le même que celui de la maille 1.



Cette nouvelle maille étant définie, isolons sa projection sur le plan de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$) (avec l'origine sur les ions Ti^{4+}). Pour obtenir cette projection avec l'origine sur les ions Ca^{2+} nous devons translater la projection précédente d'un vecteur de translation $\vec{t} = \frac{1}{2}\vec{c}$.

c) Enfin à partir de cette projection, nous pouvons construire la maille élémentaire correspondante en perspective. (Figures ci-dessous)



d) Le polyèdre de coordination formé par les ions O^{2-} autour de l'ion Ti^{4+} est un octaèdre (Figure ci-dessus). **La coordinence du titane par rapport à l'oxygène est donc Ti/O = [6]**.

Exercice 7.5 Diffraction des rayons X

Le chlorure de césium cristallise dans une structure de symétrie cubique avec un paramètre de maille $a = 4{,}12$ Å.

a) Dessiner, en perspective, la maille élémentaire du chlorure de césium.

b) Au sein de cette maille dessiner les plans réticulaires (100), (110), (111) et (200).

c) La distance réticulaire d'un plan (hkl) pour une maille élémentaire de symétrie cubique peut être calculée grâce à la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Pour chaque plan cité précédemment, calculer la distance réticulaire associée.

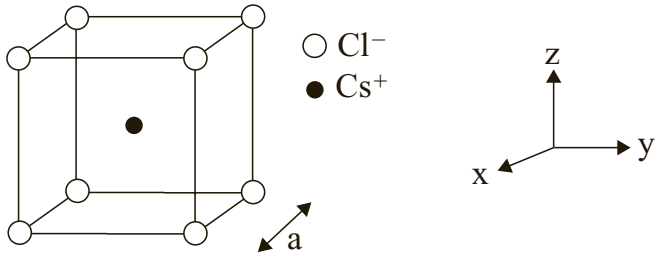
d) Le diffractogramme réalisé sur une poudre polycristalline de CsCl a été réalisé en utilisant une radiation du cuivre (faisceau incident de rayons X) de longueur d'onde $\lambda = 1{,}54$ Å. La position angulaire de chaque pic de diffraction a été mesurée et les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau suivant.

	Position angulaire (θ) (°)
Pic 1	10,78
Pic 2	15,35
Pic 3	18,88
Pic 4	21,94

Associer chaque pic de diffraction observé à un plan (hkl).

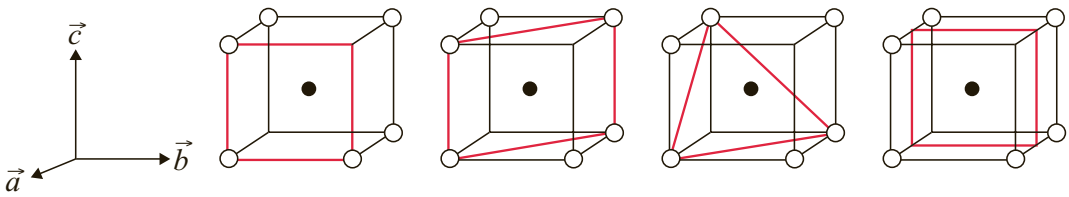
Solution

a) La maille élémentaire du chlorure de césium peut être décrite de la manière suivante :
– les ions Cl^- constituent un réseau cubique simple
– les ions Cs^+ occupent tous les sites cubiques de ce réseau



b) Les plans réticulaires (hkl) sont définis par les indices de Miller h, k, l qui caractérisent l'orientation d'une famille de plans dont le plus proche de l'origine de la maille élémentaire coupe les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ en trois points A, B, C tels que :
– A ait pour coordonnées (1/h, 0, 0)
– B ait pour coordonnées (0, 1/k, 0)
– C ait pour coordonnées (0, 0, 1/l)
Ainsi :

– le plan (100) coupe l'axe $\vec{a}$ en A de coordonnées (1, 0, 0) et il est parallèle à $\vec{b}$ et à $\vec{c}$.
– le plan (110) coupe l'axe $\vec{a}$ en A de coordonnées (1, 0, 0), l'axe $\vec{b}$ en B de coordonnées (0, 1, 0) et il est parallèle à $\vec{c}$.
– le plan (111) coupe l'axe $\vec{a}$ en A de coordonnées (1, 0, 0), l'axe $\vec{b}$ en B de coordonnées (0, 1, 0) et l'axe $\vec{c}$ en C de coordonnées (0, 0, 1).
– le plan (200) coupe l'axe $\vec{a}$ en A de coordonnées (1/2, 0, 0) et il est parallèle à $\vec{b}$ et à $\vec{c}$.



Plan (100) **Plan (110)** **Plan (111)** **Plan (200)**

c) La distance réticulaire d'un plan (hkl) pour une maille de symétrie cubique est reliée aux indices de Miller et au paramètre de maille par la relation : $d_{hkl} = \dfrac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$. Sachant que le paramètre de maille de CsCl est $a = 4{,}123$ Å, les distances réticulaires peuvent être calculées.

	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	d_{hki} (Å) (théorique)
Plan (100)	1	$d_{hki} = a = 4{,}12$
Plan (110)	$\sqrt{2}$	$d_{hki} = \frac{a}{\sqrt{2}} = 2{,}91$
Plan (111)	$\sqrt{3}$	$d_{hki} = \frac{a}{\sqrt{3}} = 2{,}38$
Plan (200)	2	$d_{hki} = \frac{a}{2} = 2{,}06$

d) La position angulaire de chaque pic de diffraction observé sur le diffractogramme du composé CsCl est reliée à la distance réticulaire associée, à la longueur d'onde du faisceau incident de rayons X et à l'ordre de diffraction par la loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$.

Connaissant la position angulaire (θ), la longueur d'onde du faisceau incident de rayons X ($\lambda = 1{,}54$ Å) et l'ordre de diffraction (égal à 1), nous pouvons, pour chaque pic de diffraction observé, calculer, en utilisant la loi de Bragg, la distance réticulaire expérimentale associée (tableau ci-dessous). Enfin, en comparant ces distances réticulaires avec celles qui ont été calculées à la question précédente, nous pouvons, pour chaque position angulaire, associer un plan (hkl). Les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

	Position angulaire θ (°)	d(Å) (expérimentale)	Plan (hkl)
Pic 1	10,8	4,11	(100)
Pic 2	15,3	2,92	(110)
Pic 3	18,9	2,38	(111)
Pic 4	21,9	2,06	(200)

CHAPITRE 8

Conservation de l'énergie – Chaleur – Travail – Énergie interne – Enthalpie

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière des chapitres 10 et 11 de la 6e édition du Cours de *Chimie Physique*.

PRÉALABLES

- Loi des gaz parfaits.
- Notions de système (ouvert, isolé, fermé), de variable d'état, d'état d'équilibre.
- Notion de réversibilité thermodynamique.
- Notions de compression et de détente isotherme ou adiabatique, réversible ou non réversible, d'un gaz ; loi de Joule.
- Premier principe de la thermodynamique (conservation de l'énergie, équivalence de ses diverses formes) ; application aux transformations fermées et non fermées.
- Définitions de l'énergie interne et de l'enthalpie.
- Notion d'état de référence.
- Influence de la température sur l'enthalpie de réaction.

SAVOIR-FAIRE

- Calculer la chaleur échangée, avec son environnement, par un système dont la température varie ou qui change d'état ; prévoir les variations de température d'un système qui échange de la chaleur avec son environnement.
- Calculer le travail mis en jeu par la variation de volume d'un système.
- Calculer les variations d'énergie ou d'enthalpie d'un système accompagnant une modification de son état.

Exercice 8.1 Travail d'un gaz

Dans un cylindre fermé par un piston mobile se trouve un gaz qui occupe un volume $V = 2$ litres alors que la pression extérieure est de 0,9 bar et qu'une masse posée sur le piston exerce sur ce gaz une pression supplémentaire de 1,5 bar.

a) Si on enlève cette masse, que se produit-il ? Quelle est le travail reçu par le système ?

b) L'énergie interne du gaz varie-t-elle ?

Solution

La situation est facile à imaginer : libéré de la pression exercée par la masse, le gaz va se détendre, c'est-à-dire augmenter son volume en repoussant le piston, jusqu'à ce que la pression dans le cylindre soit devenue égale à la pression extérieure. Il a produit un travail contre la pression extérieure. Calculons ce travail.

a) Le point important est que la pression contre laquelle le gaz travaille est constante, et exerce donc sur le piston une force résistante F constante. Si on appelle d le déplacement du piston et S sa surface, le travail accompli contre cette force est :

$$W = F.d = p_{ext}.S.d.$$

Le produit $S.d$ représente l'accroissement ΔV du volume occupé par le gaz de sorte que :

$W = p_{ext}.\Delta V = -p.\Delta V$ où p est la pression du gaz dans le cylindre.

Il reste à calculer ΔV, en admettant que la température reste constante (*cf.* b).

On connaît la valeur initiale de la pression (p_1 = 0,9 bar + 1,5 bar = 2,4 bar) et celle du volume (V_1= 2 L) ; on connaît également la pression finale (p_2 = 0,9 bar). Le volume final est donc $V_2 = V_1(p_1/p_2)$ = 5,3 L et $\Delta V = V_2 - V_1$ = 3,3 L. Pour exprimer le travail en joules, il faut exprimer la pression en pascal et le volume en m^3 :

$W = -p\,\Delta V = -9.10^4$ Pa $\times$ $3{,}3.10^{-3}$ m^3 = **– 2,97.10^2 J** : le travail est fourni par le gaz.

b) La réponse, compte tenu des informations fournies par l'énoncé, ne peut être que « ça dépend ». Quelle information supplémentaire est-elle nécessaire pour qu'on puisse répondre ? De quoi dépend l'énergie interne d'un gaz ?

Il faudrait savoir si le cylindre est thermiquement isolé ou non, ou en d'autres termes si l'expansion du gaz est adiabatique ou isotherme.

Le travail produit par le gaz s'effectue au détriment de son énergie interne, et s'accompagne d'un abaissement de sa température. Si le cylindre est isolé thermiquement, la température de l'état final est donc inférieure à celle de l'état initial, et l'énergie interne du gaz a diminué. Mais si le cylindre n'est pas isolé et si un échange de chaleur avec l'extérieur (supposé à température constante) est possible, la température du gaz se rétablira à sa valeur initiale et son énergie interne, qui ne dépend que de sa température (loi de Joule) n'aura pas varié.

Exercice 8.2 États et énergie interne d'un gaz

Une mole d'un gaz parfait se trouve dans une enceinte de volume modifiable, non isolée thermiquement de l'extérieur, sous une pression p_A = 2 bar et à 298 K ; son volume est V_A(état A).

1) On amène ce gaz, à température constante, dans un état B où sa pression est 1 bar et son volume V_B.

2) Dans une deuxième expérience, à partir du même état initial A, on refroidit le gaz à volume constant, jusqu'à ce que sa pression soit 1 bar (état C), puis on le laisse se réchauffer à pression constante jusqu'à 298 K.

3) Dans une troisième expérience, toujours à partir de l'état A, on chauffe le gaz, à pression constante, jusqu'à un état D où son volume est le même que dans l'état B, puis on le laisse refroidir à volume constant jusqu'à 298 K.

a) Calculer pour chaque expérience, le travail W et la chaleur Q échangés par le système avec son environnement, ainsi que la variation ΔU de l'énergie interne du gaz.
b) Quelles sont les températures du gaz dans l'état C et dans l'état D ?

Solution

Avant tout calcul, il faut schématiser les situations décrites, et les transformations qui interviennent.

■ *La première question à éclaircir est : « quel est l'état final pour les expériences 2 et 3 ? »*

Comparons les trois expériences en utilisant les informations disponibles :

- Après l'expérience 1 : $p = 1$ bar, $T = 298$ K, $V = V_B$ (calculable)
- Après l'expérience 2 : $p = 1$ bar, $T = 298$ K, (donc $V = V_B$)
- Après l'expérience 3 : $T = 298$ K, $V = V_B$ (donc $p = 1$ bar)

Conclusion : dans les trois cas l'état final est le même.

■ *Dans ces conditions que peut-on dire* a priori *de ΔU, de W et de Q ?*

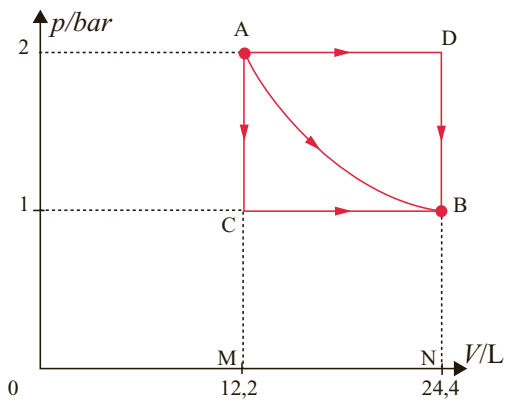
Puisque dans les trois cas l'état initial et l'état final sont les mêmes, ΔU doit avoir la même valeur (U est une fonction d'état). Mais de plus la température est la même (298K) dans l'état initial et dans l'état final, de sorte que ΔU doit être nul dans les trois cas (loi de Joule : l'énergie interne d'un gaz ne dépend que de la température).

Du travail est fourni par le système dans les trois cas, puisque V augmente ; il est calculable.

De la chaleur est explicitement échangée avec l'extérieur dans le deuxième et le troisième cas ; le premier cas demande un examen approfondi, mais *a priori* Q n'est pas nul puisque $\Delta U = W + Q = 0$ et $W \neq 0$.

Dernier préalable : il sera certainement nécessaire de connaître V_A et V_B, qui se calculent facilement par la relation $V = nRT/p$: $V_A = 12{,}2$ L, $V_B = 24{,}4$ L.

L'ensemble de toutes les données ainsi réunies, issues de l'énoncé ou de l'analyse des situations, est regroupé dans le graphe ci-après.



➤ Expérience 1 (A → B)

On a réalisé une détente isotherme, représentée par la courbe ci-dessus qui correspond à la relation pV = constante. Du travail a été fourni par le système, puisque le volume a augmenté contre la pression extérieure et la température du gaz est restée constante. Mais cela signifie-t-il qu'il n'y a pas eu d'échange de chaleur avec l'extérieur ?

Le travail produit doit venir de quelque part ; il a forcément une contrepartie sous la forme de chaleur $Q = -W$ (d'où $\Delta U = W + Q = 0$). Le gaz est resté à température constante (ne s'est pas refroidi) parce qu'il a reçu de la chaleur. Toutefois la transformation n'est représentée effectivement par un fragment de la courbe isotherme que si elle s'est effectuée dans des conditions de réversibilité thermodynamique [*Cours 10.4 et 11.2.2*].

Calcul du travail produit :

$$W = -\int_{v_1}^{v_2} p \cdot \mathrm{dV} = -\int_{v_1}^{v_2} RT\frac{\mathrm{dV}}{\mathrm{V}} = -RT\int_{v_1}^{v_2}\frac{\mathrm{dV}}{\mathrm{V}} = -RT\ln V_2/V_1$$

$$W = -8{,}314\ \mathrm{JK^{-1}\ mol^{-1}} \times 298\ \mathrm{K} \times \ln 2 = \mathbf{-1{,}72.10^3\ J}.$$

Ce travail correspond à l'aire MABN sur le diagramme.

➤ Expérience 2 (A → C → B)

De A en C aucun travail n'est produit, puisque le volume ne varie pas. De C en B du travail est fourni par le système contre la pression extérieure constante de 1 bar ; il vaut [*Ex. 6.5*] :

$$W = -p(V_B - V_C) = -1.10^5\ \mathrm{Pa} \times 12{,}2.10^{-3}\ \mathrm{m^3} = \mathbf{-1{,}22.10^3\ J}$$

Ce travail correspond à l'aire MCBN sur le diagramme.

Température du gaz dans l'état C : $T = pV/nR$ (avec n = 1 mol) = **149 K**.

➤ Expérience 3 (A → D → B)

Tout le travail est effectué entre les états A et D. Il vaut :

$$W = -p(V_D - V_A) = -2.10^5\ \mathrm{Pa} \times 12{,}2.10^{-3}\ \mathrm{m^3} = \mathbf{2{,}44.10^3\ J}.$$

Ce travail correspond à l'aire MADN sur le diagramme.

Température du gaz dans l'état D : **595 K**.

Exercice 8.3 Effets de la chaleur

Un bloc de plomb de 500 g, préalablement chauffé à 100 °C, est immergé dans un mélange d'eau (2,700 litres) et de glace (90 g), en équilibre à 0 °C.

Que se passe-t-il ? Lorsque l'équilibre final est atteint, y a-t-il encore de la glace ? Quelle est alors la température de l'eau ?

Cet état final serait-il le même si, au lieu du bloc de plomb, on immergeait un bloc d'aluminium de 500 g, porté aussi préalablement à 100 °C ?

Solution

Raisonnons d'abord qualitativement sur l'aspect physique des choses : le métal introduit est plus chaud que l'eau. La chaleur reçue par le mélange eau-glace peut faire fondre la glace (ou une partie) et éventuellement élever ensuite la température de l'eau.

Immédiatement après l'immersion du métal chaud, l'eau s'échauffe. Mais la glace ne peut pas rester en équilibre avec l'eau lorsque celle-ci se trouve à une température supérieure à 0 °C ; de la glace va fondre et l'eau va se refroidir jusqu'à ce qu'elle soit à nouveau en équilibre à 0 °C avec la glace (en moindre quantité) et le métal.

Si la chaleur apportée est suffisante pour faire fondre toute la glace, l'eau liquide et le métal peuvent se trouver à une température supérieure à 0 °C.

Pour savoir dans lequel des deux cas on se trouve, il faut :

- d'une part, calculer la chaleur que le métal peut céder en se refroidissant de 100 °C à 0 °C et d'autre part la chaleur qui serait nécessaire pour faire fondre entièrement la glace,
- puis comparer ces deux quantités.

Les données nécessaires se trouvent dans l'Annexe I. Attention de ne pas mélanger, dans les calculs, des joules et des kilojoules !

➤ Cas du plomb

La capacité calorifique molaire du plomb est 26,4 J. $mol^{-1}.K^{-1}$.500 g représentent 2,41 mol, de sorte que le refroidissement de 500 g de plomb de 100 °C à 0 °C fournit à l'eau la chaleur $Q = n.C.\Delta T$ = 2,41 mol × 26,4 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ × 100 K = $6{,}36.10^3$ J.

L'enthalpie molaire de fusion de la glace est 5,98 kJ. mol^{-1}, de sorte que la fusion de 90 g (ou 5 mol) de glace nécessite la chaleur Q' = 5 mol × $5{,}98.10^3$ $J.mol^{-1}$ = $2{,}99.10^4$ J.

Après rétablissement de l'équilibre eau-glace à 0 °C, l'introduction du bloc de plomb aura donc seulement fait fondre une partie de la glace. La quantité qui fondra est égale à $6{,}36.10^3$ J / $5{,}98.10^3$ $J.mol^{-1}$ = 1,06 mol, soit m = 1,06 mol × 18 $g.mol^{-1}$ = **19,1 g, la température du mélange eau-glace sera donc de 0 °C** .

➤ Cas de l'aluminium

La capacité calorifique molaire de l'aluminium est 24,3 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. 500 g représentent 18,5 mol, de sorte que le refroidissement de 500 g d'aluminium de 100 °C à 0 °C fournit la chaleur $Q = n.C.\Delta T$ = 18,5 mol × 24,3 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ × 100 K = $4{,}49.10^4$ J. Cette chaleur est nettement supérieure à celle qui est nécessaire pour faire fondre toute la glace ($2{,}99.10^4$ J) ; à l'équilibre thermique l'eau liquide (celle qui s'y trouvait plus celle qu'a produite la glace en fondant) et l'aluminium sont alors à une température qu'il reste à déterminer.

Calcul de la température finale : le procédé de calcul consiste à écrire que la chaleur cédée par le bloc d'aluminium est égale à celle qui a été reçue par l'ensemble eau-glace, utilisée en partie pour faire fondre la glace et en partie pour échauffer la totalité de l'eau. Soit θ la température finale (exprimée en °C), on a :

➤ Chaleur perdue par le métal : $Q = n.C.\Delta\theta$ = 18,5 mol × 24,3 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ × (100 °C – θ)

➤ Chaleur pour la fusion de la glace, à 0 °C : $Q' = n.\Delta_{fus}H^{o}_{m}$ = 5 mol × $5{,}98.10^3$ $J.mol^{-1}$

➤ Chaleur pour l'échauffement de l'eau liquide :

$n(eau,liq)$ = [(2,700 L × 1kg/L) : 18.10^{-3} $kg.mol^{-1}$)] + 5 mol = 155 mol

$Q'' = n.C.\Delta T$ = 155 mol × 75,3 $J.mol^{-1}$ × (θ – 0 °C)

De l'équation $Q = Q' + Q''$ on tire θ = **1,2 °C** .

Exercice 8.4 Effets de la chaleur

De la vapeur d'eau (54 g), maintenue à 373 K, est introduite dans un mélange d'eau (900 g) et de glace (90 g), en équilibre à 0 °C.
Que se passe-t-il ? Lorsque l'équilibre final est atteint, y a-t-il encore de la glace ? Quelle est alors la température de l'eau ?

Solution

La vapeur d'eau introduit dans l'eau, non seulement de la matière, mais aussi de la chaleur. Cette chaleur reçue par le mélange eau-glace peut faire fondre la glace (totalement ou partiellement [Ex. 8.3]) puis, si la glace fond totalement, élever la température de l'eau.

Comme dans l'exercice précédent, il faut savoir s'il restera de la glace, en comparant la chaleur nécessaire pour la faire fondre entièrement avec la chaleur apportée par la vapeur.

Fusion de la glace (90 g / 18 g.mol^{-1} = 5 mol) : Q = 5 mol × 5,98 kJ.mol^{-1} = 2,99.10^4 J
Condensation de la vapeur (3 mol), à 373 K : Q' = 3 mol × 44,1 kJ.mol^{-1} = 1,32.10^5 J
Sans même prendre en compte la chaleur cédée par l'eau qui résulte de la condensation de la vapeur en se refroidissant, on voit que la **glace fondra totalement**. On peut donc faire le bilan suivant, θ étant la température finale (exprimée en °C) :

- 5 mol de glace fondent et donnent 5 mol d'eau liquide à 0 °C (Q = 2,99.10^4 J)
- 50 mol + 5 mol = 55 mol d'eau s'échauffent de 0 °C à θ °C
  (Q' = 55 mol × 75,3 J.K^{-1}.mol^{-1} × (θ – 0 °C)
- 3 mol de vapeur se condensent et donnent 3 mol d'eau à 100 °C, qui se refroidissent à θ °C
  (Q'' = 1,32.10^5 J + [3 mol × 75,3 J.K^{-1}.mol^{-1} × (100 °C – θ)]

De l'équation $Q + Q' = Q''$ on tire θ = 28,7 °C ≈ **29 °C**.

Exercice 8.5 Calorimétrie

Quel type de calorimètre peut-on utiliser pour mesurer la capacité calorifique d'un métal ?

Solution

La chaleur apportée par un bloc de métal, lors de son immersion dans l'eau, dépend de sa capacité calorifique et de la différence de température entre son état initial et son état final, c'est-à-dire de la température d'équilibre finale du métal avec l'eau. Si cette température est connue, elle permet de déterminer la valeur de la capacité calorifique du métal immergé.

Ce procédé de mesure de la capacité calorifique d'un objet, par chute dans un calorimètre de température différente, est appelé « méthode de chute ».

➤ Dans un calorimètre adiabatique (où il n'y a pas – en principe – d'échange de chaleur entre le système et le thermostat), la chaleur apportée par le métal, lors de son immersion dans l'eau du calorimètre, sert intégralement à échauffer l'eau, son contenant et les accessoires éventuels qu'il contient (agitateur, thermomètre…). La mesure de l'augmentation de la température, ΔT, de l'eau permet de calculer la chaleur Q apportée par le métal (à condition d'avoir mesuré par étalonnage la capacité calorifique totale C' de l'eau, de son contenant et des accessoires) ; on peut ainsi calculer la capacité calorifique du métal, C :

$$Q = (C + C').\Delta T$$

➤ Dans un calorimètre à glace de Lavoisier ou de Bunsen (calorimètres diathermes), la chaleur apportée par le métal lors de son immersion est échangée avec le thermostat à glace en fusion et mesurée par la quantité de glace fondue (il est tout aussi nécessaire d'étalonner le calorimètre au préalable) ; on peut donc écrire :

$$Q = n.\Delta_{\text{fus}} h_{\text{m}} = C.\Delta T$$

Exercice 8.6 Mesure de température

Un installateur veut régler le thermostat d'un chauffe-eau de telle sorte que celui-ci fournisse de l'eau à 60 °C mais, pour contrôler cette température, il ne dispose que d'un thermomètre montant à 50 °C au maximum. Comment pourrait-il procéder (s'il connaissait la thermodynamique…) ?

Solution

Il faut trouver un moyen pour que le contrôle puisse se faire à une température inférieure à 50 °C, en modifiant la température de l'eau chaude d'une façon qui permette d'en déduire sa valeur initiale à la sortie du chauffe-eau.

Il dispose forcément aussi d'eau froide, dont il peut mesurer la température, et s'il fait un mélange en volumes égaux d'eau froide et d'eau chaude, la température de l'eau tiède obtenue sera la moyenne arithmétique des deux autres (la démonstration suppose qu'on écrive l'égalité, voulue par le premier principe, entre la quantité de chaleur fournie par l'eau chaude et la quantité de chaleur reçue par l'eau froide).

Exemples. Si l'eau froide est à 15 °C et l'eau chaude effectivement à 60 °C, celle du mélange doit être 37,5 °C : s'il trouve 32 °C, la température de l'eau chaude était 49 °C.

Remarque : on néglige la capacité calorifique du récipient, ce qui ajoute une approximation à ce procédé de toute façon très approximatif.

Il faut donc réaliser un mélange en quantités égales d'eau chaude et d'eau froide à une température connue et mesurer la température du mélange.

Exercice 8.7 Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe veut qu'on ne puisse pas produire (au sens de créer) de l'énergie, mais seulement la transformer. Comment peut-on interpréter la production d'énergie électrique par une centrale hydraulique (chute d'eau) et par une centrale thermique brûlant du charbon ?

Solution

La question conduit à remonter aussi loin que possible la chaîne des transformations d'énergie qui, dans chacun des cas, aboutit finalement à l'énergie électrique (d'où vient l'eau de la chute d'eau… ? d'où vient le charbon… ?)

➤ Centrale hydraulique

La chute d'eau transforme en énergie cinétique l'énergie potentielle que possédait l'eau d'un lac de montagne, qui était auparavant celle de la pluie ou de la neige, et encore auparavant celle de l'eau des nuages.

Cette eau d'altitude provient de l'évaporation de l'eau de mer provoquée par l'énergie solaire. Mais, après avoir traversé la centrale, cette eau retourne finalement à la mer, fermant ainsi le cycle de l'eau. En définitive, quelle énergie a été transformée ?

➤ Centrale thermique

Elle transforme en énergie électrique la chaleur de combustion du charbon, au cours de laquelle l'énergie chimique qu'il contient de façon latente (énergie de liaison) devient chaleur. Le charbon provient de la fossilisation de la matière végétale (on dirait maintenant la biomasse) de l'ère quaternaire, mais quelle énergie avait permis la croissance de ces végétaux, et se retrouve actuellement enfermée dans le charbon ?

Dans les deux cas on trouve l'énergie solaire à l'origine de la chaîne, on comprend donc qu'on cherche à supprimer les intermédiaires, et à transformer directement le rayonnement solaire en électricité grâce au photovoltaïsme.

La seule énergie dont nous disposions qui ne soit pas d'origine solaire est l'énergie nucléaire. Mais le soleil lui-même tire son énergie de réactions nucléaires (fusion) de sorte qu'en définitive toute l'énergie disponible à l'homme est nucléaire (même sa propre énergie musculaire, puisée dans des aliments végétaux ou animaux qui n'existeraient pas sans l'énergie solaire).

CHAPITRE 9

Prévision du sens des transformations spontanées : Entropie – Enthalpie libre

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière du chapitre 12 de la 6e édition du Cours de *Chimie physique*.

PRÉALABLES

- Premier principe de la thermodynamique, chaleur, travail, énergie interne, enthalpie.
- Notions de probabilité d'un état, de désordre et d'entropie.
- Définition formelle et mode de calcul des variations d'entropie.
- Formulation du deuxième principe de la thermodynamique.
- Notion d'enthalpie libre et son utilisation pour la prévision des transformations spontanées.

SAVOIR-FAIRE

- Calculer une entropie absolue.
- Calculer les variations d'entropie accompagnant la transformation réversible ou irréversible d'un système isolé ou non isolé.
- Interpréter la valeur et le signe d'une variation d'entropie associée à une transformation (possibilité de transformation spontanée, conditions d'équilibre).
- Calculer la variation d'enthalpie libre accompagnant une transformation et interpréter son signe.

Exercice 9.1 Introduction de la notion d'entropie

Quelle est la fonction d'état dont la variation caractérise un système qui reçoit la chaleur δQ à la température T ?

Solution

La chaleur n'est pas une fonction d'état car la quantité d'énergie transférée dépend de la façon dont s'effectue ce transfert qui dépend de la température de chaque partenaire de l'échange. On sait que la chaleur s'échange toujours spontanément du plus chaud au plus froid. Dans ce cas, la transformation est nécessairement irréversible.

En revanche, si les deux partenaires de l'échange sont à la même température, l'échange de chaleur peut se faire dans un sens ou dans l'autre, c'est-à-dire de façon réversible ; nous noterons δQ_{rev} cette chaleur échangée réversiblement à la température T qui est à la fois celle du système et celle de son environnement.

C'est dans ces conditions qu'il est possible de caractériser le système étudié par la fonction d'état, *S,* **entropie**, dont la variation est d*éfinie par la relation :* $dS = \delta Q_{rev} / T$.

On voit que la chaleur échangée dépend de deux termes : la température qui indique le sens de l'échange et la variation d'une fonction d'état qui caractérise le système.

Une étude plus approfondie, au niveau microscopique, montre que l'entropie mesure le nombre de microétats W permettant de réaliser un état macroscopique donné. Boltzmann a proposé la relation : $S = k \ln W$ (où k est la constante de Boltzmann).

L'entropie augmente donc avec le nombre de microétats possibles.

Exercice 9.2 Énoncé du second principe de la thermodynamique

Énoncer et commenter le second principe de la thermodynamique

Solution

Au cours d'une transformation spontanée et monotherme (où le système n'échange de chaleur qu'avec une seule source dont la température, T_e, ne varie pas), la variation d'entropie du système est supérieure au terme dû à l'échange de chaleur :

$$dS > \delta Q / T_e \text{ ou encore } T_e dS - \delta Q > 0$$

Posons $d_eS = \delta Q / T_e$ On peut alors écrire $\mathbf{dS = d_eS + d_iS}$

Nous dirons que d_eS est un terme d'échange et d_iS un terme source qui est nécessairement positif.

Ce n'est que dans le cas d'un système isolé (sans échange de chaleur, $\delta Q = 0$) et lors d'une transformation irréversible, que l'entropie du système augmente : on dit alors qu'il y a eu création d'entropie.

Exercice 9.3 Spontanéité des transformations

En thermodynamique, une transformation spontanée est une transformation,

A. qui démarre toute seule.

B. qui ne peut avoir lieu que dans un seul sens.

C. rapide.

D. qui ne démarre pas forcément seule mais qui se poursuit seule.

E. qui se déclenche sans cause apparente, inopinément.

F. qui trouve en elle-même l'énergie éventuellement nécessaire à son accomplissement.

Y a-t-il dans ce qui précède une ou plusieurs affirmation(s) exacte(s) ?

La (les)quelle(s) ?

Lorsqu'il s'agit d'une transformation, par exemple une réaction chimique, le terme spontanée signifie que son accomplissement ne nécessite pas d'intervention extérieure (apport d'énergie) pour assurer sa progression. Mais, contrairement à la signification du terme dans le langage courant, cela ne signifie pas nécessairement que la réaction démarre seule, et encore moins par hasard. Par contre, un apport d'énergie est nécessaire à ce démarrage.

Exemples. La réaction entre un acide et une base est spontanée au sens usuel du terme : elle a lieu dès que les réactifs sont en présence ; de même une réaction de précipitation. Mais les combustions (celle du carbone par exemple), qui sont thermodynamiquement

spontanées, doivent être amorcées : la thermodynamique veut qu'elles aient lieu sans aide extérieure, mais la cinétique s'oppose à un auto-démarrage, en raison d'une trop forte énergie d'activation.

Une comparaison : un corps pesant posé sur un plan incliné doit descendre (c'est le sens de la transformation spontanée, on sait bien que jamais il ne remontera seul), mais il peut être retenu par des frottements : lui donner une petite impulsion initiale serait l'analogue de fournir à une réaction son énergie d'activation, et lubrifier le plan incliné serait l'analogue de faire intervenir un catalyseur.

Une remarque encore : une réaction spontanée peut être très lente (exemples : la formation de la rouille, la rancissement d'une huile…). C'est encore une question de cinétique, non de thermodynamique.

Alors, quelles sont les affirmations exactes ?

Solution Affirmations exactes : B, D et F (l'affirmation A, sans être radicalement inexacte, ne s'applique pas à toutes les réactions spontanées au sens thermodynamique).

Exercice 9.4 Spontanéité – Réversibilité

Parmi les transformations suivantes,

a) La(les)quelle(s) est (sont) spontanée(s) ?

b) La(les)quelle(s) s'effectue(nt) dans des conditions proches de la réversibilité thermodynamique ?

A. L'évaporation de l'eau contenue dans un verre, à l'air libre, à 20 °C.

B. L'explosion du mélange air-carburant dans un moteur.

C. La diminution du volume d'un gaz contenu dans un ballon de baudruche qu'on immerge de plus en plus profondément dans l'eau.

D. La dilatation de l'hélium contenu dans un ballon météo qui s'élève de plus en plus dans l'atmosphère.

E. L'électrolyse de l'eau (qui donne du dihydrogène et du dioxygène).

F. Les variations de température diurne et nocturne d'une pierre exposée le jour au soleil.

Solution

a) La signification du terme *spontanéité*, appliqué à une transformation, a été précisée dans l'exercice précédent.

Trois des transformations citées ont lieu en dehors de toute intervention (il n'y a qu'à laisser faire) ; l'une nécessite un *amorçage*, et deux nécessitent une dépense d'énergie (mécanique ou électrique) proportionnelle au résultat à obtenir. Les transformations A, B, D et F sont spontanées.

b) La réversibilité thermodynamique suppose que la transformation s'effectue par une succession d'états d'équilibre ne différant qu'infiniment peu et que le retour soit possible, par le même chemin que l'aller (c'est-à-dire par les mêmes états intermédiaires). Elle exige que la transformation soit lente (en théorie, infiniment lente).

Les transformations A et F correspondent assez bien, en raison de leur lenteur notamment, à ces conditions. Les conditions dans lesquelles s'effectuent les transformations C et D s'en rappro-

chent également (on peut enfoncer le ballon dans l'eau très lentement, et on peut éventuellement ralentir l'ascension du ballon météo).

La non-réversibilité de la réaction B est évidente (aucun retour en arrière possible, quelles que soient les conditions).

Une réaction entre le dihydrogène et le dioxygène obtenus par électrolyse pourrait redonner l'eau qui a été décomposée, mais le chemin de retour serait totalement différent du chemin de l'aller.

Les transformations A, B, D et F sont spontanés.

Les transformations A, C, D et F sont effectuées (presque) réversiblement.

La transformation E n'est ni spontanée, ni réversible.

CHAPITRE 10 Caractérisation thermodynamique des espèces pures, des mélanges et des solutions

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière du chapitre 13 de la 6e édition du Cours de *Chimie Physique*.

PRÉALABLES

- Premier et second principes de la thermodynamique.
- Troisième principe de la thermodynamique.
- Fonctions d'état.
- Etat de référence.
- Energie interne et enthalpie.
- Entropie, Energie libre, Enthalpie libre.
- Définition de la pression partielle d'un gaz dans un mélange.

SAVOIR-FAIRE

- Calculer la variation d'enthalpie et d'entropie avec la température.
- Exprimer le potentiel chimique d'un gaz pur en fonction de sa pression, dans le cas où celui-ci suit la loi des gaz parfaits et dans le cas d'un gaz réel.
- Exprimer la composition d'une espèce composée à partir de sa formule moléculaire et inversement.
- Exprimer la composition d'un mélange ou d'une solution (pourcentage massique, fractions molaires, concentration, molarité, molalité, activité) à partir de sa composition centésimale.
- Calculer la pression partielle des constituants d'un mélange gazeux, quelle que soit la façon dont sa composition est donnée (masses, volumes, quantités).
- Calculer le potentiel chimique d'un constituant d'un mélange (ou d'une solution) en fonction de sa fraction molaire, de sa concentration ou de son activité.

Exercice 10.1 Fonctions d'état – Grandeurs intensives et extensives

a) Les grandeurs suivantes sont-elles toutes des fonctions d'état ?

Énergie interne U	Chaleur échangée Q	Travail échangé W
Enthalpie H	Enthalpie libre G	Entropie S

b) Parmi les grandeurs suivantes, lesquelles sont extensives et lesquelles sont intensives ?

Pression	Volume	Masse volumique
Température	Entropie	Enthalpie
Capacité calorifique molaire	Masse	Concentration

Solution

Que signifie pour une grandeur « être une fonction d'état » ?

La variation d'une fonction d'état, lorsqu'un système passe d'un état A à un état B, ne dépend que de la définition de ces deux états (par les valeurs de « variables d'état ») ; elle est indépendante de la façon dont la transformation s'est réalisée (exemple : la différence d'altitude entre deux lieux ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'un à l'autre ; l'altitude est une fonction d'état).

Sont des fonctions d'état : U, H, G et S.

La chaleur et/ou le travail échangés entre un système et l'extérieur au cours d'une transformation ne sont pas par nature des fonctions d'état. Mais la chaleur échangée en devient une si la transformation est réalisée soit à pression constante (elle mesure alors la variation d'enthalpie, $Q_p = \Delta H$), soit à volume constant (elle mesure alors la variation d'énergie interne, $Q_v = \Delta U$) [*Cours 11.2.1*].

b) La valeur des grandeurs extensives est proportionnelle à la quantité de matière, alors que celle des grandeurs intensives en est indépendante.

- *Grandeurs extensives* : Volumes, Masse, Enthalpie, Entropie (si on réunit deux systèmes, leur valeur pour le nouveau système est la somme de leurs valeurs dans chacun des deux systèmes initiaux).
- *Grandeurs intensives* : Pression, Température, Masse volumique, Concentration, Capacité calorifique molaire (si on réunit deux systèmes, par exemple deux solutions à des concentrations différentes ou deux corps à des températures différentes, la concentration ou la température finale ne sont pas la somme de leurs valeurs initiales ; la masse volumique est la même quelle que soir la quantité de matière considérée, etc.).

Exercice 10.2 État de référence

Quand dit-on qu'une substance est en équilibre ? Quelles sont les grandeurs qui permettent de caractériser cet état ?

Quelles sont les fonctions d'état qui permettent de caractériser thermodynamiquement cette substance ?

Peut-on calculer la valeur absolue de ces fonctions d'état ?

Donner des exemples.

Solution

Une substance est en équilibre mécanique lorsque la pression p qui s'exerce sur celle-ci ne varie plus.

Une substance est en équilibre thermique lorsque sa température T ne varie plus.

Les grandeurs qui permettent de caractériser cet état sont les variables d'état *p* et *T* à partir desquelles on peut en calculer d'autres si on connaît l'équation d'état liant ces variables ; on peut aussi évaluer les valeurs des fonctions caractérisant cet état à partir des tables de données.

Les fonctions d'état, introduites par les principes de la thermodynamique, sont :

– l'énergie interne U, caractéristique de la matière

– l'enthalpie $H = U + pV$

– l'entropie S telle que : $dS = \delta Q_{rev}/T$

– l'énergie libre : $A = U - T\,S$

– l'enthalpie libre $G = H - T\,S$

On ne peut calculer que la différence entre deux valeurs d'une fonction d'état, prises par le même système dans deux états différents. Pour obtenir une valeur absolue, il faut prendre un état de référence pour lequel on choisit une valeur de référence (qui peut être zéro).

Ainsi prend-on habituellement comme état de référence, celui d'un corps simple (constitué par un seul élément), pur, dans sa phase la plus stable, à 298,15 K, sous la pression de référence ($p^\circ = 10^5$ Pa). Pour cet état de référence, l'enthalpie est prise égale à 0 kJ.

Exemple : H° (N_2, g, 298,15 K) = 0 kJ

L'origine des entropies est arbitrairement celle d'une substance pure cristallisée dont la température est fixée à 0 K.

Exemple : S° (O_2, s, 0 K) = 0 kJ

Arbitrairement, on écrira aussi que l'origine de l'enthalpie libre d'un corps simple, pur, est prise égale à 0 à 298,15 K.

Exemple : G° (C_{gr}, 298,15 K) = 0 kJ où C_{gr} est le graphite cristallisé.

Exercice 10.3 Calcul des fonctions d'état de différentes substances à partir de tables de données

Les tables de données fournissent les valeurs de l'enthalpie molaire de référence et de l'entropie molaire de référence de différentes substances à 25 °C. Comment calculer l'énergie interne d'une substance à partir de son enthalpie ?

Solution

Pour calculer l'énergie interne d'une substance à partir de son enthalpie, on utilise la relation :

$$H = U + pV$$

Il faut alors savoir quel est l'état de cette substance à 25 °C :

– si cette substance est à l'état gazeux, on suppose que le gaz suit la loi des gaz parfaits, soit : $pV = n\,R\,T$; dans ces conditions, à 25°C et sous 1 bar,

$$U_m^\circ = H_m^\circ - (298\ \text{K}).\,R$$

En effet H_m° est l'enthalpie molaire de référence de la substance considérée, c'est-à-dire relative à une mole de substance prise sous 1 bar et à 298,15 K. L'enthalpie est habituellement donnée en kJ/mol. U_m sera obtenu dans la même unité à condition d'exprimer aussi la constante des gaz R en kJ.mol^{-1}.K^{-1} (8, 314.10^{-3} kJ.mol^{-1}.K^{-1}) ;

Si cette substance est sous une forme condensée (solide ou liquide), il faut retrancher de l'enthalpie molaire le produit $p\,V$, où la pression est exprimée en Pa et le volume molaire de la substance, exprimé en m^3/mol, peut être évalué à partir de sa masse volumique ($\rho = M/V_m$). Il est important de noter que dans ce cas, le terme pV est négligeable devant l'enthalpie molaire : on peut alors, en première approximation, confondre énergie et enthalpie.

Exercice 10.4 Entropie absolue

On peut lire, dans l'Annexe I, que l'entropie molaire de référence S^o_m du méthanol CH_3OH à l'état liquide, vaut 126,8 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ (à 298 K).

a) Quelle est l'origine de cette valeur ?

b) Quelle serait l'entropie du méthanol à 370 K ?

c) Y a-t-il d'autres constantes thermodynamiques figurant dans l'Annexe I qu'on puisse également calculer *a priori* ?

Solution

Les entropies absolues peuvent se calculer *a priori*, à partir de l'affirmation selon laquelle « à 0 K l'entropie des corps purs est nulle » (troisième principe de la thermodynamique).

a) L'entropie d'un corps pur à une température T quelconque est la somme de tous les termes entropiques, de la forme $\int C_p dT/T$ (échauffement) ou $\Delta_t H^o_m/T$ (changements d'état) à prendre en compte entre 0 K et T, selon que le corps pur subit ou non un ou des changements d'état entre ces deux températures.

b) Les valeurs de S^o_m des tables correspondent au résultat de ce calcul, plafonné à 298 K. Mais on peut le poursuivre jusqu'à une température plus élevée, sur le même principe.

Ainsi pour le méthanol, dont la température de fusion est 175 K, la valeur indiquée inclut :

– la variation d'entropie correspondant à l'échauffement de 1 mole du solide de 0 K à 175 K ;

– la variation d'entropie associée à sa fusion, à 175 K ;

– la variation d'entropie associée à l'échauffement du liquide de 175 K à 298 K.

Comment peut-on poursuivre ce calcul jusqu'à 370 K ?

La question à se poser est : dans l'intervalle de température 298 – 370 K le méthanol subit-il un changement d'état ?

La température d'ébullition du méthanol, sous 1 atm, est 337,5 K. Le calcul de $S^o_{m,370}$ comportera donc trois termes : chauffage du liquide jusqu'à 337,5 K, vaporisation à 337,5 K et chauffage de la vapeur jusqu'à 370 K.

$$S^o_{m,370} = S^o_{m,298} + \int_{298}^{337,5} C_{p,m}(\text{liq})\frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{vap}H^o_m}{T_{vap}} + \int_{337,5}^{370} C_{p,m}(\text{vap})\frac{dT}{T}$$

Dans l'intervalle de température considéré, on peut admettre que les capacités calorifiques molaires sont sensiblement constantes : $C_{p,m}(\text{liq}) = 81,6$ $J.K^{-1}.mol^{-1}$ et $C_{p,m}(\text{vap}) = 43,9$ $J.K^{-1}.mol^{-1}$; par ailleurs $\Delta_{vap}\,H^o_m$ = **35,3 KJ.mol^{-1}**.

On trouve : $S^o_{m,370} = 245,6$ $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

c) L'entropie est la seule fonction d'état thermodynamique à laquelle on puisse attribuer une valeur absolue. L'enthalpie et l'enthalpie libre ne sont connues que comme des différences de leur valeurs dans deux états.

Exercice 10.5 Calcul de la variation de l'enthalpie et de l'entropie avec la température et avec la pression

Les tables de données fournissent les valeurs de référence de l'enthalpie et de l'entropie de différentes substances à 25 °C.
Calculer la valeur de l'enthalpie et de l'entropie du dioxygène à 110°C sous 10 bar.

Solution

Dans les tables de données, on trouve pour le dioxygène O_2, qui est un corps simple
H_m° (O_2, g, 298 K) = 0 kJ/mol ; S_m°(O_2, g, 298 K) = 205 J.mol^{-1}.K^{-1} ;
$C_{p,m}^\circ$(O_2, g, 298 K) = 29,4 J.mol^{-1}.K^{-1}

– A 110 °C, l'enthalpie molaire de référence du dioxygène gazeux sera :
H_m° (O_2, g, 408 K) = 0 + $\int_{298\,K}^{408\,K} C_{p,m}^\circ \, dT$ = 2,499 kJ/mol

– A 110 °C, l'entropie molaire de référence du dioxygène gazeux sera :
S_m°(O_2, g, 408 K) = 205 J.mol^{-1}.K^{-1} + $\int [C_{p,m}^\circ/T] \, dT$ = [205 + 29,4 ln (408/298)] J.mol^{-1}.K^{-1}
= 214,24 J.mol^{-1}.K^{-1}

– A 110 °C et sous 10 bar, H_m (O_2, g, 408 K, 10.10^5 Pa) = H_m° (O_2, g, 408 K) car l'enthalpie d'un gaz parfait ne varie pas avec la pression.

– A 110 °C et sous 10 bar, S_m (O_2, g, 408 K, 10.10^5 Pa) = S_m° (O_2, g, 408 K) + $\int(V_m/T) \, dp$

Dans la mesure où le dioxygène suit la loi des gaz parfaits, $\int(V_m/T) \, dp = \int R \ln (p/p^\circ)$
soit **S_m (O_2, g, 408 K, 10.10^5 Pa)** = [9,24 + 0,27] J.mol^{-1}.K^{-1} = **9,52 J.mol^{-1}.K^{-1}**

Exercice 10.6 Composition d'un alliage, exprimée en fraction molaire d'atome

Un alliage contient du cuivre, de l'étain et du zinc, dans des proportions telles que les quantités d'atomes de chaque constituant sont respectivement dans le même rapport que les nombres 10, 3 et 1. Quelle est la masse de cet alliage qui contient une quantité totale d'atomes égal à 1 mole ?

Solution

Demandez-vous quelles sont les quantités d'atomes contenues dans une mole d'alliage de cuivre, d'étain et de zinc. Lorsque vous le saurez, vous pourrez calculer la masse de l'ensemble des atomes de chaque métal, au sein d'une mole d'alliage.

➤ À partir des données, on peut écrire :

$$\frac{n\,(\mathrm{Cu})}{10} = \frac{n\,(\mathrm{Sn})}{3} = \frac{n\,(\mathrm{Zn})}{1}$$

et

$$n\,(\mathrm{Cu}) + n\,(\mathrm{Sn}) + n\,(\mathrm{Zn}) = 1 \text{ mol}$$

➤ On en déduit facilement :

n(Cu) = (10/14) × 1 mol = 0,714 mol et x(Cu) = n(Cu)/n_{tot} = 0,714
n(Sn) = (3/14) × 1 mol = 0,214 mol et x(Sn) = n(Sn)/n_{tot} = 0,214
n(Zn) = (1/14) × 1 mol = 0,071 mol et x(Zn) = n(Zn)/n_{tot} = 0,071

Les masses correspondants peuvent être calculées à partir des masses molaires atomiques de l'annexe E :

$$m(\text{Cu}) = 63{,}5\ \text{g.mol}^{-1} \times 0{,}714\ \text{mol} = 45{,}3\ \text{g}$$
$$m(\text{Sn}) = 118{,}7\ \text{g.mol}^{-1} \times 0{,}214\ \text{mol} = 24{,}9\ \text{g}$$
$$m(\text{Zn}) = 65{,}4\ \text{g.mol}^{-1} \times 0{,}071\ \text{mol} = 4{,}6\ \text{g}$$

La masse d'une mole d'alliage est donc égale à **74,8 g**.

Exercice 10.7 Composition des molécules, exprimée en fraction massique d'éléments

Si une masse m d'un composé de formule A_pB_q contient x g de l'élément A, quelle masse y de l'élément B contient-il ?

Solution

Avez-vous bien à l'esprit la loi des proportions définies ? Elle donne la clé de la réponse (qui, bien entendu, ne pourra être formulée que de façon littérale).

Le rapport des masses des éléments présents dans un corps composé est toujours le même, quelle que soit la masse de ce corps composé qu'on considère. En particulier, il est le même dans une molécule, dans une mole ou dans un échantillon de masse quelconque (dont la masse m est donc une donnée inutile).

Si A_A et A_B sont les masses molaires atomiques des éléments A et B, les masses de A et de B contenues dans une mole du composé considéré sont $p.A_A$ et $q.A_B$. On peut donc écrire :

$$\frac{p.A_A}{q.A_B} = \frac{x}{y} \text{ d'où } \boxed{y = x \cdot \frac{q}{p} \cdot \frac{A_B}{A_A}}$$

Formule moléculaire et fraction (ou pourcentage) massique

Exercice 10.8

Un chimiste est parvenu à extraire d'une plante tropicale un composé dont l'analyse a fourni les pourcentages massiques : C 69,3 %, H 10,3 %, O 14,2 %, et dont la masse molaire a été trouvée égale à 225 g.mol^{-1}. La première étape de son identification est l'établissement de sa formule moléculaire brute. Quelle est-elle ?

Solution

Par définition, la fraction massique w (ou pourcentage 100 w) d'un élément (C par exemple) contenu dans une espèce chimique, qu'on peut noter $C_mH_nO_PN_q$, de masse molaire $M(C_mH_nO_PN_q)$, s'écrit :

$$w\,(C) = \frac{m\ \ M\,(C)}{M(C_mH_nO_pN_q)}$$

où M (C) est la masse molaire du carbone. La masse de carbone contenue dans une mole de l'espèce considérée est donc :

$$m\,M\,(C) = w\,(C) \times M\,(C_mH_nO_PN_q)$$

Les masses molaires atomiques de C, H, O et N sont respectivement : 12 g.mol^{-1}, 1 g.mol^{-1}, 16 g.mol^{-1} et 14 g.mol^{-1}.

➤ On en déduit :

$$m = \frac{69{,}3}{100} \times \frac{225\ \text{g.mol}^{-1}}{12\ \text{g.mol}^{-1}} \approx 13$$

$$n = \frac{10{,}3}{100} \times \frac{225\ \text{g.mol}^{-1}}{1\ \text{g.mol}^{-1}} \approx 23$$

$$p = \frac{14{,}2}{100} \times \frac{225\ \text{g.mol}^{-1}}{16\ \text{g.mol}^{-1}} \approx 2$$

$$q = \frac{6{,}2}{100} \times \frac{225\ \text{g.mol}^{-1}}{14\ \text{g.mol}^{-1}} \approx 1$$

La formule moléculaire brute de cette plante est : $C_{13}H_{23}O_2N$

Exercice 10.9

Quelle formule moléculaire peut-on attribuer à un composé dont les pourcentages massiques sont : C 47,3 %, H 2,54 %, Cl 50,0 %, et dont la masse molaire est trouvée expérimentalement égale à 355 g.mol^{-1} ?

Solution $C_{14}H_9Cl_5$ – Masse molaire exacte : 354,5 g.mol^{-1}.

Détermination expérimentale d'une masse molaire atomique

Exercice 10.10

Supposons qu'on ne connaisse pas la masse molaire atomique du vanadium V. Pour la déterminer, on procède à l'analyse d'un oxyde de vanadium auquel on a pu attribuer par ailleurs la formule V_2O_5. On trouve les pourcentages massiques suivants : V 56,01 %, O 43,99 %. Quelle masse molaire atomique peut-on attribuer au vanadium, celle de l'oxygène étant supposée connue ?

Solution

Par définition de la fraction massique, on peut écrire :

$$w\,(V) = \frac{56{,}01}{100} = \frac{2\,M\,(V)}{M(V_2O_5)}$$

$$w\,(O) = \frac{43{,}99}{100} = \frac{5 \times M\,(O)}{M(V_2O_5)}$$

Connaissant la masse molaire atomique de l'oxygène (M (O) = 16 g.mol^{-1}), on en déduit la masse molaire du vanadium :

$$M(V) = \frac{5}{2} \times \frac{56{,}01}{43{,}99} \times 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(V) = \mathbf{50{,}93 \text{ g.mol}^{-1}} \text{ (valeur officielle : 50,94 g.mol}^{-1}\text{)}$$

Exercice 10.11

Dans la molécule $SOCl_2$, le soufre constitue 26,89 % de la masse, l'oxygène 13,45 % et le chlore 59,66 %. Si la masse molaire atomique de l'oxygène était la seule connue, quelles valeurs pourrait-on attribuer à celles du soufre et du chlore ?

Solution Les valeurs admises sont : S 32,0 g.mol^{-1} et Cl 35,5 g.mol^{-1}.

Exercice 10.12 Fraction massique des constituants d'un mélange

Le chlorométhane CH_3Cl et le dichlorométhane CH_2Cl_2 sont deux liquides. Le dosage du chlore dans un mélange de ces deux composés a montré qu'il en contient 80,2 %. Cette information permet-elle de connaître la fraction massique de chaque constituant dans le mélange ?

Solution

Exprimons la fraction massique du chlore dans chaque constituant du mélange :

dans CH_3Cl, $$w(Cl) = \frac{35{,}5 \text{ g.mol}^{-1}}{50{,}5 \text{ g.mol}^{-1}} = 0{,}703$$

dans CH_2Cl_2, $$w'(Cl) = \frac{2 \times 35{,}5 \text{ g.mol}^{-1}}{85 \text{ g.mol}^{-1}} = 0{,}835$$

Exprimons les fractions massiques de chaque constituant dans le mélange : ce sont ces fractions w (CH_3Cl) et w (CH_2Cl_2) que nous recherchons.

$$w(CH_3Cl) = \frac{m\,(CH_3Cl)}{m_{tot}} \; ; \; w(CH_2Cl_2) = \frac{m\,(CH_2Cl_2)}{m_{tot}}$$

où m_{tot} est la masse totale du mélange. CH_3Cl et CH_2Cl_2 sont les deux seuls constituants, on a donc :

$$w(CH_3Cl) + w(CH_2Cl_2) = 1$$

Le chlore contenu dans le mélange provient de chacun des deux constituants :

$$0{,}802\, m_{tot} = 0{,}703\, m\,(CH_3Cl) + 0{,}835\, m\,(CH_2Cl_2)$$

➤ On en déduit :

$$0{,}802 = 0{,}703\, w(CH_3Cl) + [1 - w(CH_3Cl)] \times 0{,}835$$

➤ soit :

$$w(CH_3Cl) = \frac{0{,}835 - 0{,}802}{0{,}835 - 0{,}703} = \mathbf{0{,}25}$$

$$w(CH_2Cl_2) = 1 - 0{,}25 = \mathbf{0{,}75}$$

Exercice 10.13 Concentrations et quantités de matière en solutions

Remplacez les lettres (a), (b), (c) et (d) soit par « concentration », soit par « quantité dissoute » :

- Vous mettez un morceau de sucre dans une tasse de café, et un morceau de sucre dans une cafetière pleine de café. Dans la tasse et dans la cafetière, la ……. (a) de sucre est la même, mais la ……. (b) de sucre est différente.
- Vous mettez cinq morceaux de sucre dans une cafetière pleine, puis vous remplissez une tasse. Dans la tasse et dans la cafetière, la ……. (c) est la même, mais la ……. (d) de sucre est différente.

Remplacez ci-après les lettres (e) et (f) par « somme » ou par « moyenne » :

Si on mélange des volumes égaux de deux solutions de concentrations différentes, la concentration du mélange est la ……. (e) de celles des deux solutions et la quantité de soluté dans le mélange est la ……. (f) des quantités contenues dans chaque solution.

Solution

Un rappel peut être utile : la quantité de soluté dans une solution s'exprime en quantité de matière, sa concentration dans la solution s'exprime en masse, ou en quantité de matière, ***par unité de volume****. Vous pouvez essayer de voir par la pensée les molécules du soluté dans leur solvant un peu comme des poissons dans un aquarium. Leur nombre (quantité) ne varie pas si l'on ajoute ou enlève du solvant (comme de l'eau dans un aquarium), mais elles peuvent, de ce fait, se trouver plus serrées ou moins serrées, ce qui est une image de la concentration de la solution. D'autres opérations effectuées sur les solutions peuvent être analogues à une variation du nombre de poissons sans variation du volume d'eau de l'aquarium, ou à la réunion de deux aquariums…*

Réponses. **(a)** quantité - **(b)** concentration - **(c)** concentration - **(d)** quantité - **(e)** moyenne - **(f)** somme.

Exercice 10.14 Calcul de la concentration des solutions

On dispose de 200 mL d'une solution de chlorure de potassium (KCl) de concentration 0,4 M. Quelle est la concentration molaire en KCl des solutions obtenues en y ajoutant :

a) 500 mL d'eau

b) 250 mL de la même solution

c) 200 mL d'une solution de bromure de sodium NaBr 0,1 M

d) 100 mL d'une solution de KCl 0,1 M

e) 1,49 g de KCl solide (dont le volume est supposé négligeable par rapport à celui de la solution).

Solution

Une seule recommandation : avant de faire un calcul, attachez-vous à bien évoquer concrètement la situation, à voir par la pensée l'opération effectuée. Relisez éventuellement les recommandations de l'exercice précédent…

a) Même quantité de soluté, dans 700 mL au lieu de 200 mL : nouvelle concentration (forcément plus faible, d'où le sens du rapport des volumes à utiliser) : 0,4 M × (200 mL/700 mL) = **0,11 M**.

b) Concentration inchangée (mais quantité de soluté augmentée) : **0,4 m**

c) Le bromure de sodium ne joue aucun rôle dans la question et le résultat est le même que si on ajoutait simplement 200 mL d'eau : même quantité de KCl dans un volume doublé, donc concentration divisée par 2 (**0,2 M**).

d) La concentration finale est la moyenne pondérée de celles des deux solutions : [0,4 M × (200 mL/300 mL)] + [0,1 M × (100 mL/300 mL)] = **0,3 M**.

e) 1,49 g/74,6 g.mol^{-1} = 0,02 mol. La concentration ajoutée est 0,02 mol × (1 000 mL/200 mL) = 0,1 mol.L^{-1} et la concentration totale est 0,4 mol.L^{-1} + 0,1 mol.L^{-1} = 0,5 mol.L^{-1} (**0,5 M**).

Exercice 10.15 Dilution d'une solution

Quel volume d'eau faut-il ajouter à 125 mL d'une solution de chlorure de zinc pour que sa concentration soit divisée par huit ?

Solution

Cette petite question simple est là pour vous donner l'occasion de faire une erreur courante, afin de ne plus la faire ensuite… Mais en réfléchissant bien vous ne la ferez peut-être pas !

Pour une quantité donné de soluté, la concentration d'une solution est inversement proportionnelle à son volume. Il faut donc multiplier le volume par huit (on dit aussi « diluer huit fois »), en le portant à 125 mL × 8 = 1 000 mL ; pour cela il faut ajouter 1 000 mL − 125 mL = **875 mL d'eau**. L'erreur souvent commise serait ici de penser qu'il faut rajouter un volume d'eau égal à huit fois le volume initial.

Exercice 10.16 Comparaison de la concentration de différentes solutions

Laquelle des quatre solutions de soude suivantes en contient-elle la plus grande quantité ?

- A) 1 000 mL à 2 mol.L^{-1}
- B) 800 mL à 3 mol.L^{-1}
- C) 500 mL à 4 mol.L^{-1}
- D) 200 mL à 5 mol.L^{-1}

Solution

La quantité de soluté contenue dans une solution dépend à la fois de la concentration et du volume : il peut y en avoir autant, ou même plus, dans un petit volume d'une solution très

concentrée que dans un grand volume d'une solution peu concentrée. Il faut donc, pour chacune des quatre solutions prendre en compte à la fois son volume et sa concentration. Ainsi la solution D contient 5 mol.L^{-1} × (200 mL/1 000 mL) = **1 mole de soude**.

La solution B contient la plus grande quantité de soude.

Exercice 10.17 Concentration d'un mélange de deux solutions

On mélange 200 mL d'une solution de chlorure de sodium NaCl (c = 146,25 g.L^{-1}) et 300 mL de solution de chlorure de potassium KCl (c = 37,25 g.L^{-1}). Quelles sont les concentrations molaires c (Na^+), c (K^+), c (Cl^-) dans le mélange ? (Dans leurs solutions, NaCl et KCl sont entièrement dissociés en ions Na^+, K^+, C^-).

Solution

Que retenir de la situation expérimentale ? Les ions Na^+ et K^+ se retrouvent, en nombre inchangé, dans un volume plus grand ; leurs concentrations diminuent donc. Les deux solutions contenaient des ions Cl^-, mais à des concentrations différentes ; leur concentration dans le mélange doit donc être intermédiaire entre les deux valeurs initiales. D'autre part, les données sont des concentrations en masses, et les réponses sont demandées en moles par litre ; il est préférable de faire la conversion dès le départ, plutôt que sur les résultats.

- Conversion des concentrations initiales (avant le mélange) :

$$\text{NaCl} : M = 58{,}5 \text{ g.mol}^{-1} ; \text{c (NaCl)} = \text{c}(Na^+) = \text{c}(Cl^-) = 146{,}25 \text{ g.L}^{-1} / 58{,}5 \text{ mol.L}^{-1} = 2{,}5 \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{KCl} : M = 74{,}5 \text{ g.mol}^{-1} ; \text{c (KCl)} = \text{c}(K^+) = \text{c}(Cl^-) = 37{,}25 \text{ g.L}^{-1} / 74{,}5 \text{ mol.L}^{-1} = 0{,}5 \text{ mol.L}^{-1}.$$

- Calcul de c (Na^+) : Le volume qui contient les ions Na^+ passe de 200 à 500 mL ; il est donc multiplié par 2,5 et la concentration divisée par le même facteur :

$$\text{c}(Na^+) = 2{,}5 \text{ mol.L}^{-1} \times (200 \text{ mL}/500 \text{ mL}) = \mathbf{1 \text{ mol.L}^{-1}}$$

- Calcul de c (K^+) : de façon analogue c (K^+) = 0,5 mol.L^{-1} × (300 mL/500 mL) = **0,3 mol.L^{-1}**.
- Calcul de c (Cl^-) : la concentration en Cl^- provenant de NaCl est égale à celle de Na^+, puisque la dissociation en ions de NaCl donne autant de Na^+ que de Cl^- ; de même celle qui provient de KCl est égale à celle de K^+. Ces deux concentrations s'ajoutent et c (Cl^-) = 1 mol.L^{-1} + 0,3 mol.L^{-1} = **1,3 mol.L^{-1}** (autre formulation équivalente : c (Cl^-) dans le mélange est la moyenne pondérée des valeurs qu'elle a dans les deux solutions).

Exercice 10.18 Préparation d'une solution

On a besoin de préparer 15,0 litres d'une solution de HCl 0,5 M. On dispose pour cela d'un acide chlorhydrique commercial, qui est une solution à 36,6 % de HCl (en g pour 100 g de solution), et dont la masse volumique est 1,18 kg.L^{-1}. Quel volume de solution commerciale faut-il prendre, et quel volume d'eau faut-il y ajouter ?

Solution

On a besoin de 15 L × 0,5 mol.L^{-1} = 7,5 mol de HCl.

1 litre de solution concentrée, dont la masse est 1 180 g, contient 1 180 g × 0,366 = 432 g de HCl, correspondant à 432 g / 36,5 g.mol^{-1} = 11,8 mol.

Il faut prendre 7,5 mol / 11,8 mol.L^{-1} = 0,63 L de solution concentrée, et y ajouter 15,0 L – 0,63 L = **14,37 litres d'eau**.

Exercice 10.19 Préparation d'une solution

On veut préparer 1,3 litre d'une solution d'acide sulfurique à 37 % (en g pour 100 g de solution), de masse volumique 1,28 kg.L^{-1} pour remplir un accumulateur. Quel volume d'une solution commerciale à 98 %, de masse volumique 1,84 kg.L^{-1}, faut-il prélever et diluer à 1, 3 litre ?

Solution 0,34 litre (attention : il faut toujours verser l'acide concentré dans l'eau et non l'inverse !).

Exercice 10.20 Calcul d'une concentration homéopathique

Pour préparer les médicaments homéopathiques on procède, à partir d'une solution d'une substance active, à une série de dilutions « au 1/100e » : on prélève une partie de cette solution, qu'on dilue 100 fois (par exemple, 10 mL sont portés à 1 L), puis on recommence avec la nouvelle solution obtenue et avec les suivantes. Si l'on a effectué ainsi 5 dilutions à 1/100, on dit qu'on a dilué à « 5 CH », mais on va parfois jusqu'à 30 CH.

On a pu lire dans un article de presse : « à partir de 9 CH, il n'y a plus rien, il n'y a plus une seule molécule active dans une granule ou une goutte de produit… ». Que pensez-vous de cette affirmation ?

Solution

Une chose est sûre : la matière se conserve et les dilutions ne peuvent pas en faire disparaître une seule molécule ; toutes les molécules présentes dans la solution initiale se retrouvent donc dans ce qu'il en reste et dans les solutions diluées qui en sont issues. Par contre le nombre de ces molécules n'est pas infini et à un certain stade de ces dilutions successives, on ne peut plus être certain qu'il y ait même une seule molécule du soluté dans un volume donné de solution. En prenant pour concentration initiale 1 mole par litre, à quelle étape de dilution se trouve-t-on dans cette situation ?

Prenons comme point de départ 1 litre de solution à 1 mol.L^{-1} ; il contient 6,02.10^{23} molécules. 1 litre de la deuxième solution (10 mL de la première + 990 mL d'eau) contient 100 fois moins de molécules, soit 6,02.10^{23} × 1.10^{-2} molécules. Après 11 dilutions, ce nombre sera réduit à 6,02.10^{23} × (1.10^{-2})^{11} = 60,2 ≈ 60. La 11e solution contient moins de 100 molécules, de sorte que si on en prélève 1/100 on ne peut être certain que le volume prélevé, et par suite la solution qu'on obtiendra en le diluant, contienne une molécule ; mais il peut en contenir une, et même

plusieurs, on ne peut considérer la question qu'en termes de probabilité. **À la 12° solution, on ne peut être certain que la solution contienne une molécule**.

Exercice 10.21 Notion de pression partielle

La pression partielle d'un gaz dans un mélange de gaz est déterminée par :

- ➤ A. Le rapport entre la masse de ce gaz et la masse totale du mélange.
- ➤ B. Le rapport entre la quantité de ce gaz et la quantité totale de tous les gaz dans le mélange.
- ➤ C. Le rapport entre le nombre de molécules de ce gaz et le nombre total de molécules dans le mélange.
- ➤ D. La masse molaire de ce gaz.

Y a-t-il une, ou plusieurs, propositions exactes ?

Solution

Deux idées de base (à ne jamais perdre de vue) sont que :

– Tous les gaz, dans la mesure où on les suppose parfaits, ont la même équation d'état : $pV = nRT$, avec la même constante R.

– La pression d'un mélange de gaz est la somme des pressions sous lesquelles se trouverait chacun des constituants du mélange s'il occupait seul le même volume que le mélange.

Autrement dit, la loi du gaz parfait est applicable séparément à chaque constituant i d'un mélange, aussi bien qu'à la totalité du mélange prise globalement.

Pour chaque constituant : $p_i = n_i RT/V$ (p_i = pression partielle)

Pour l'ensemble : $p_T = n_T RT/V$ (p_T = pression totale)

Pour une valeur donnée de n, la pression totale est la même si n est la somme des n_i de plusieurs gaz ou si c'est la quantité d'un seul gaz.

Il en résulte que la contribution à la pression totale apportée par un gaz est proportionnelle à sa propre quantité n_i. La fraction de la pression totale due à chaque gaz est $(n_i/n_T)p_T$: le rapport (n_i/n_T) est la fraction molaire (y_i) de chaque gaz.

C'est donc la proposition B qui est exacte. La proposition C n'est pas fausse, puisque le rapport des quantités est égal au rapport du nombre de molécules, mais en pratique on n'utilise jamais les nombres de molécules. A et D sont fausses.

Pression partielle d'un gaz dans un mélange

Exercice 10.22

Dans une enceinte dont le volume est égal à 10 litres, et où l'on a préalablement fait le vide, on a introduit : 3,0 g de diazote N_2, 2,2 g d'hélium He et 1,9 g de dihydrogène H_2.

- ➤ Quelle est la pression totale dans l'enceinte à 30 °C ?
- ➤ Quelle est la pression partielle de chaque gaz ?

Solution

La pression exercée par un gaz, V et T étant fixés, ne dépend pas de la nature de ce gaz ou de la masse de ses molécules, mais uniquement de leur nombre dans le volume V.

Les données transformées sont :
Diazote (M = 28 g.mol^{-1}) : 0,11 mol
Hélium (M = 4 g.mol^{-1}) : 0,55 mol
Dihydrogène (M = 2 g.mol^{-1}) : 0,95 mol
Quantité totale :
n_T = 0,11 mol + 0,55 mol + 0,95 mol = 1,61 mol

- *Pression totale* : elle est déterminée par la quantité totale de gaz,

$$p_T = \frac{n_T RT}{V} = \frac{1{,}61 \text{ mol} \times 8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times (273 \text{ K} + 30 \text{ K})}{1.10^{-2} \text{ m}^3} = 4{,}06.10^5 \text{ Pa} = \mathbf{4{,}06 \text{ bar}}$$

- *Pressions partielles* : chaque gaz du mélange contribue à la pression totale par sa pression partielle p_i égale au produit de la pression totale par sa fraction molaire $y_i = n_i/n_T$.
  N_2 : y_i = 0,11 mol : 1,61 mol = 6,8.10^{-2} ; p_i = **2,7.10^{-1} bar**
  He : y_i = 0,55 mol : 1,61 mol = 3,4.10^{-1} ; p_i = **1,4 bar**
  H_2 : y_i = 0,95 mol : 1,61 mol = 5,9.10^{-1} ; p_i = **2,4 bar**

À la suite d'un calcul de ce genre, n'oubliez pas de vérifier si la somme des y_i est bien égale à 1, et que la somme des pressions partielles est bien égale à la pression totale (aux approximations de calcul près).

Exercice 10.23

Dans un cylindre, fermé par un piston mobile sur lequel agit extérieurement la pression atmosphérique, on introduit à la température de 25 °C 0,15 mol de dihydrogène et 0,35 mol de diazote, puis on bloque le piston dans la position qu'il occupe alors.
a) Si on introduit ensuite encore 0,15 mol de dihydrogène, cette opération fait elle varier, et si oui dans quel sens,
➤ la pression totale dans le cylindre,
➤ la pression partielle du diazote,
➤ la pression partielle du dihydrogène.
b) Les réponses seraient-elles modifiées, et comment, si l'on ne bloquait pas le piston ?

Solution

Il y a deux façons d'aborder le problème. La première (à ne pas négliger ni omettre) consiste à réfléchir concrètement à partir de l'idée que la pression exercée par un gaz est proportionnelle, à une température donnée, à la fréquence des chocs de ses molécules sur les parois, et donc au nombre de molécules de ce gaz par unité de volume. Ceci est vrai aussi bien si le gaz est seul (il s'agit alors de la pression totale) que s'il est mélangé avec d'autres (il s'agit alors de sa pression partielle).

Essayez donc, dans chacun des cas indiqués, de vous rendre compte si le nombre total par unité de volume de molécules du mélange varie, puis si le nombre par unité de volume de molécules de chaque gaz varie.

On peut aussi, bien entendu, s'en remettre aux relations quantitatives $pV = nRT$ et $p_i = p_T.n_i/n_T$ pour en faire une application qualitative. Le mieux est d'utiliser les deux modes de raisonnement (qui doivent conduire aux mêmes conclusions…)

a) « Piston bloqué » signifie « volume invariable », de sorte que la pression à l'intérieur du cylindre peut éventuellement varier.

Si, dans ce volume invariable, on ajoute des molécules de gaz (de n'importe quel gaz) la pression totale augmente puisqu'il y a alors plus de molécules par unité de volume.

La quantité de diazote ne varie pas, donc il continue d'exercer, pour son compte, la même pression partielle (celle qu'il exercerait s'il était seul dans le cylindre).

La quantité de dihydrogène par unité de volume augmente et sa pression partielle augmente donc aussi.

Remarque : Puisque la pression totale augmente, il fallait bien que l'une au moins des deux pressions partielles augmente.

b) « Piston libre » signifie « volume pouvant varier » et « pression intérieure constante » (toujours égale à la pression atmosphérique extérieure).

L'addition d'un gaz (n'importe lequel) provoque donc une augmentation de volume, proportionnelle à l'augmentation de n dans le cylindre, mais la pression totale intérieure ne change pas.

Les molécules de diazote, en nombre inchangé, se trouvent dispersées dans un plus grand volume et exercent donc une pression partielle plus faible.

Puisque la pression totale n'a pas varié, la pression partielle du dihydrogène (dont il y a un plus grand nombre de molécules dans un plus grand volume, et qui représente une fraction molaire du mélange plus grande que dans la situation initiale) a nécessairement augmenté.

Comment utiliser maintenant les relations quantitatives (les formules) ?

La pression totale p_T est définie par la relation $p_T V = n_T RT$, n_T étant la quantité totale de H_2 et de N_2.

Lorsque le piston est bloqué (V = constante), l'augmentation de n_T entraîne nécessairement celle de p_T (T ne varie pas).

Pour N_2, $p_{N_2} = p_T \times n_{N_2}/n_T$, et comme p_T et n_T augmentent proportionnellement, p_{N_2} ne varie pas.

Pour H_2, n_{H_2} a augmenté donc P_{H_2} augmente.

Lorsque le piston est libre, p_T reste constante (1 bar), mais les contributions des deux gaz ne sont plus dans le même rapport ; la valeur de n_{H_2}/n_T augmente, et celle de n_{N_2}/n_T diminue, et par la suite p_{H_2} augmente et p_{N_2} diminue.

En complément (et en vérification) de ces prévisions qualitatives, il est possible de calculer les valeurs numériques des nouvelles pressions, totale et partielles.

La pression totale initiale est 1 bar ; elle est la somme des deux pressions partielles,

$$p_{N_2} = 1 \text{ bar} \times \frac{n_{N_2}}{n_T} = 1 \times \frac{0{,}35 \text{ mol}}{0{,}35 \text{ mol} + 0{,}15 \text{ mol}} = 0{,}70 \text{ bar}$$

$$p_{H_2} = 1 \text{ bar} \times \frac{n_{H_2}}{n_T} = 1 \times \frac{0{,}15 \text{ mol}}{0{,}35 \text{ mol} + 0{,}15 \text{ mol}} = 0{,}30 \text{ bar}$$

- *À volume constant*, l'augmentation de p_T est proportionnelle à celle de n_T,

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{0{,}65 \text{ mol}}{0{,}50 \text{ mol}} = 1{,}3 \qquad p_2 = 1{,}30 \text{ bar}$$

Cette nouvelle pression est la somme de deux pressions partielles :

$$p_{N_2} = 1{,}30 \text{ bar} \times \frac{0{,}35 \text{ mol}}{0{,}65 \text{ mol}} = 0{,}70 \text{ bar} \quad \text{(inchangée)}$$

$$p_{H_2} = 1{,}30 \text{ bar} \times \frac{0{,}30 \text{ mol}}{0{,}65 \text{ mol}} = 0{,}60 \text{ bar} \quad \text{(doublée comme la quantité de } H_2\text{)}$$

• *À pression constante*, la pression totale (1 bar) est la somme des deux pressions partielles :

$$p_{N_2} = 1 \text{ bar} \times \frac{0{,}35 \text{ mol}}{0{,}65 \text{ mol}} = 0{,}54 \text{ bar} \qquad p_{H_2} = 1 \text{ bar} \times \frac{0{,}30 \text{ mol}}{0{,}65 \text{ mol}} = 0{,}46 \text{ bar}$$

Exercice 10.24

Dans le même dispositif expérimental que pour l'exercice précédent, et à partir de la même situation initiale, on introduit dans le cylindre 0,15 mol d'argon.
Que peut-on dire des variations éventuelles de la pression totale et des pressions partielles du diazote et du dihydrogène :
➤ si le piston est bloqué,
➤ si le piston est libre,

Solution

Voici une autre occasion d'appliquer les deux types d'approche mis en œuvre dans l'exercice précédent : raisonnement physique à partir d'une représentation concrète de la situation, et recours aux formules. Ne négligez ni l'une ni l'autre.

Dans les deux cas, les quantités (valeur de n) de diazote et de dihydrogène ne varient pas.
Si le piston est bloqué, les pressions partielles de N_2 et de H_2 ne varient pas (mêmes quantités dans un volume non modifié ; p_T augmente mais les fractions molaires diminuent).
Si le piston est libre, les deux pressions partielles diminuent (mêmes quantités dans un volume plus grand : p_T ne varie pas et les fractions molaires diminuent).

Exercice 10.25

Reprenons encore une fois la situation de départ des deux exercices précédents : un mélange de diazote et de dihydrogène dans un cylindre fermé par un piston.
Si l'on élève la température dans le cylindre, comment varient la pression totale et les pressions partielles :
➤ si le piston est bloqué dans sa position initiale ?
➤ si le piston reste libre de se déplacer ?

Solution

Essayer d'abord de bien analyser ce qu'il peur y avoir de commun, ou au contraire de différent, entre cette situation et les précédentes.

Première observation utile : la proportion des deux gaz dans le mélange ne varie pas ; leurs fractions molaires respectives restent constantes. Tout dépend donc d'une éventuelle variation de la pression totale.

Si le piston est bloqué, la pression totale augmente, de sorte que les deux pressions partielles augmentent aussi, proportionnellement à l'augmentation de la pression totale (la loi du gaz parfait s'applique aussi bien au mélange qu'à chacun des constituants du mélange séparément).

Si le piston est libre, la pression totale ne peut pas augmenter mais le mélange se dilate, le volume V qu'il occupe étant proportionnel à la température thermodynamique T. Puisque ni la pression totale ni les fractions molaires ne varient, les pressions partielles ne varient pas non plus.

Mais cette dilatation a pour conséquence que la même quantité de gaz occupe un volume de plus en plus grand, et que le nombre de molécules par unité de volume diminue. Comment justifier alors, que les pressions ne varient pas ?

La réponse est la même qu'il s'agisse d'un mélange de gaz ou d'un gaz pur : l'élévation de la température a pour effet d'augmenter l'énergie cinétique moyenne des molécules et l'accroissement de la force de chocs compense leur moins grande fréquence.

Exercice 10.26

1) Quelle est la pression partielle du dioxygène qui parvient aux poumons lorsqu'on respire de l'air à 20 °C, sous une pression barométrique de 970 hPa (hectopascals) ?

2) Des troubles physiologiques peuvent survenir si cette pression partielle devient trop faible (par exemple en haute altitude), ou trop forte (par exemple en plongée sous-marine). Dans ce dernier cas, on considère qu'elle ne doit pas dépasser 2,3 bars.

a) Jusqu'à quelle profondeur un plongeur respirant l'air fourni par une bouteille d'air comprimé peut-il descendre sans risque ?

b) Cette profondeur dépend-elle de la pression de l'air dans ses bouteilles ?

c) Comment pourrait-on lui permettre de descendre davantage ?

d'après les *Olympiades de la chimie*, 1992

Solution

1) 1 hectopascal (unité utilisée en météorologie) vaut 10^2 Pa. Donc 970 hPa, ou encore $0{,}97.10^5$ Pa, sont équivalents à 0,97 bar. L'air contient approximativement 1/5 de dioxygène, en volume (donc aussi en quantité). La pression partielle du dioxygène est égale à 0,97 bar : 5 = **0,19 bar** (la température est une donnée inutile).

2a) À quelle pression totale de l'air correspond cette pression partielle maximale de 2,3 bar ? À quelle profondeur la pression atteint-elle cette valeur (en admettant que la masse volumique de l'eau de mer est égale à 1 $kg.L^{-1}$) ?

La pression partielle du dioxygène atteint 2,3 bar si la pression totale est cinq fois plus forte, soit 2,3 bar $\times$ 5 = 11,5 bar.

Une colonne d'eau de 1 m exerce une pression de 0,1 $kg.cm^{-2}$, soit approximativement 0,1 bar. La pression de 11,5 bar, compte tenu de la pression de 1 bar exercée par l'atmosphère à la surface de la mer, est donc atteinte à **105 m de profondeur**.

2b) L'air respiré par le plongeur n'est pas à la pression où il se trouve dans la bouteille (il peut y attendre 200 bar, et il passe par un détendeur). Sa pression effective dans les poumons est égale à la pression ambiante, puisque le corps est déformable, et que pour l'expulser de ses poumons le plongeur doit le comprimer à une pression très légèrement supérieure à la pression extérieure. **La pression dans la bouteille n'intervient donc pas** (tant qu'elle est supérieure à 11,5 bar).

2c) On ne peut pas modifier la pression totale, déterminée par la profondeur. Mais c'est la pression partielle de dioxygène qui importe, et on peut la diminuer, en faisant respirer au plongeur un mélange gazeux plus pauvre en dioxygène que l'air naturel (mélanges artificiels, ou air dilué avec un gaz inerte comme l'hélium).

Exercice 10.27 Masse volumique d'un mélange réactif gazeux

Lorsqu'on chauffe le trioxyde de soufre SO_3, il se dissocie progressivement en dioxyde de soufre SO_2 et dioxygène ; l'équation stoechiométrique de cette réaction s'écrit :

$$SO_3(g) = SO_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g)$$

On place, à la température ordinaire, 7,14 g de SO_3 dans une enceinte fermée dont le volume est 2 litres, et on porte la température à une valeur telle que 28 % du SO_3 initial est dissocié.

Quelle est la masse volumique du mélange gazeux présent dans l'enceinte à cette température ?

Solution

Ne commencez pas à manipuler les données avant d'avoir bien réfléchi, concrètement, à la situation : une réaction se produisant dans un réacteur clos, et de volume invariable. Pour calculer ρ vous avez besoin de la masse du mélange gazeux et du volume qu'il occupe.

Une loi fondamentale de la chimie est celle de la conservation de la matière (loi de Lavoisier). Lorsqu'une réaction s'effectue dans une enceinte fermée, où rien n'entre et dont rien ne sort pendant la réaction, la masse du mélange en réaction (c'est-à-dire du contenu de cette enceinte) ne change pas, quoi qu'il s'y produise.

Donc, quel que soit le taux de dissociation de SO_3 et quelle que soit la température, la masse du contenu du réacteur est toujours 7,14 g et, comme le volume du réacteur est également invariable, **la masse volumique du mélange est** toujours 7,14 g / 2 L = **3,57 g.L^{-1}**. Par contre, la pression a augmenté, et pour deux raisons : l'augmentation de la quantité de matière et l'élévation de la température ; mais cela n'a aucun effet sur la masse volumique.

Exercice 10.28 Expression du potentiel chimique

a) Donner la définition du potentiel chimique. Cette définition s'applique-t-elle au cas des corps purs, au cas des constituants d'un mélange ou d'une solution ?

b) Donner l'expression du potentiel chimique en fonction de la pression ; dans quels cas cette expression s'applique-t-elle ?

c) Comment définir la fugacité d'un gaz ? Dans quel cas faut-il utiliser cette notion ?

Solution

a) Le potentiel chimique de l'espèce B est – par définition – la variation d'enthalpie libre d'un mélange (ou d'une solution) due à l'addition d'une mole de l'espèce B sans variation des autres variables (température, pression et composition du mélange).

Cette définition s'applique à toutes les espèces qu'elles soient pures ou contenues dans un mélange ou une solution.

Dans le cas particulier d'une espèce pure dont l'enthalpie libre de référence ne dépend que de la quantité de matière, le potentiel chimique de référence est égal à l'enthalpie libre molaire de référence :

$$\mu^\circ m(T) = G^\circ m(T)$$

b) Le potentiel chimique d'une espèce s'exprime en fonction de la pression, comme son enthalpie libre.

On sait que l'enthalpie libre d'une espèce condensée (liquide ou solide) ne dépend pratiquement pas de la pression (son enthalpie libre peut être confondue avec son enthalpie libre de référence, $G^\circ m$) et dans le cas d'un gaz parfait, on peut écrire :

$$\mu\,(B) = Gm(B) = G^\circ m + RT \ln (p/p^\circ)$$

Lorsque le gaz ne peut plus être supposé parfait, il faut écrire :

$$\mu\,(B) = G^\circ m + RT \ln (f/f^\circ)$$

où f est la fugacité du gaz que nous allons définir.

c) Lorsque les molécules d'un gaz entrent en interaction, le gaz ne suit plus la loi des gaz parfaits. Il faut alors utiliser une loi qui tienne compte de ces interactions (qui varient avec la pression). Dans ce cas, l'expression de l'enthalpie libre du gaz est plus complexe, ainsi que le potentiel chimique.

On définit alors la fugacité qui est une pression corrigée afin de retrouver une expression simple de l'enthalpie libre ; c'est encore la **pression fictive sous laquelle devrait se trouver le gaz pour posséder l'enthalpie libre $G_m(B,p,T)$** :

$$\mu\,(B) = G_m(B,p,T) = G^\circ m\,(T) + RT \ln (f/f^\circ)$$

f° est la fugacité de référence, c'est-à-dire la fugacité qu'aurait le gaz sous la pression de référence p°.

CHAPITRE 11

Changements d'état physique de la matière – Diagramme de phases

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière du chapitre 14 de la 6e édition du Cours de *Chimie physique.*

PRÉALABLES

- Fonctions d'état (enthalpie, entropie, enthalpie libre) et grandeurs thermodynamiques de référence.
- Prévision du sens des transformations spontanées.
- Principaux types de forces de cohésion (interactions ionique, ion-dipôle et dipôle-dipôle ; forces de dispersion ; liaison hydrogène) et leurs effets sur les températures et les enthalpies de changement d'état.
- Fusion, vaporisation, sublimation : notions de température et d'enthalpie de changement d'état.
- Equilibre liquide-vapeur ; pression de vapeur saturante ; relation de Clausius-Clapeyron.
- Diagrammes d'état d'un corps pur et de la solution d'un soluté non volatil.
- Lois de Raoult.

SAVOIR-FAIRE

- Reconnaître la nature des forces de cohésion intervenant au sein d'une espèce donnée ; estimer comparativement leur importance et leurs effets sur les températures et les enthalpies de changement d'état.
- Prévoir l'état d'un système liquide-vapeur dans des conditions données : prévoir son évolution et son état final à la suite d'une modification de ces conditions.
- Décrire les transformations qui se produisent lors du déplacement d'un point à un autre dans un diagramme d'états.
- Utiliser les lois de Raoult, pour les solutés dissociés ou non dissociés.

Vous pourrez trouver dans les annexes les données nécessaires qui ne se trouveraient pas dans les énoncés, en particulier :

– les températures et enthalpies de changement d'état (Annexe I) ;
– les valeurs de la pression de vapeur de l'eau pour diverses températures (Annexe H) ;
– les rayons atomiques et ioniques (Annexe F).

Forces de cohésion

Exercice 11.1

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

A) Les forces de dispersion (force de London) existent entre toutes les molécules, sans exception.

B) Tous les composés comportant de l'hydrogène donnent lieu à l'existence de liaisons-hydrogène.

C) Seuls les composés ioniques donnent lieu à des interactions dipôle-dipôle.

D) La pression de vapeur au-dessus d'un liquide dépend :

a) De la température de vaporisation du liquide sous 1 atm.

b) De la surface libre du liquide.

c) De la température du liquide.

d) Du volume libre au-dessus du liquide.

e) De l'enthalpie de vaporisation du liquide.

E) Le rapport des pressions de vapeur à deux températures différentes est le même pour tous les liquides.

F) La température la plus haute qu'un liquide peut atteindre dépend de la pression qui s'exerce sur lui.

G) De l'air saturé d'humidité à 30 °C contient plus de vapeur d'eau par mètre-cube que de l'air saturé à 20 °C.

Solution

A) Ces forces résultent d'une perturbation réciproque du nuage électronique, et par conséquent s'exercent chaque fois que les deux nuages électroniques sont proches. Elles sont donc tout à fait générales.

B) La liaison hydrogène est une interaction entre un atome d'hydrogène déficitaire (porteur d'une charge $\delta+$) et un atome porteur d'un doublet libre. Si une molécule ne comporte pas un hydrogène lié à un atome très électronégatif (F, O, N) elle ne forme pas de liaison hydrogène.

C) Un composé ionique est formé d'ions positifs et négatifs qui s'attirent, mais qui ne sont pas associés par deux pour former des dipôles. Ce type d'interaction caractérise les composés covalents comportant une liaison polarisée.

D) **a**) On peut dire qu'elle en dépend, puisque la température de vaporisation peut figurer dans la relation de Clausius-Clapeyron. Mais une faible pression de vapeur et une température de vaporisation élevée sont plutôt deux conséquences associées d'une faible « volatilité » tenant à des raisons structurales.

b) Absolument pas (mais la vitesse de vaporisation en dépend).

c) Bien sûr ! La forme de la courbe $p = \mathrm{f}(T)$, ainsi que la relation de Clausius-Clapeyron, en témoignent. Une élévation de température augmente l'énergie cinétique des molécules du liquide, qui s'échappent plus facilement dans la phase gazeuse.

d) Aucunement. Mais la quantité de gaz (vapeur) en équilibre avec le liquide en dépend.

e) Même réponse que pour a), « enthalpie de vaporisation » remplaçant « température de vaporisation ».

E) L'équation de Clausius-Clapeyron montre que le rapport p_1/p_2 dépend de l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{\mathrm{vap}}H$, qui est une caractéristique propre de chaque liquide.

F) La température qu'un liquide ne peut pas dépasser est sa température de vaporisation, qui dépend de la pression exercée sur lui.

G) À 30 °C la pression de vapeur saturante de l'eau est plus forte qu'à 20 °C. Donc la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air saturé d'humidité est plus forte à 30 °C qu'à 20 °C, et un volume déterminé d'air en contient davantage.

Exercice 11.2

Quelle explication peut-on donner aux différences de températures de changement d'état dans chacune des séries a), b), c) etc. :

➤ Températures de fusion :

a) LiF, 870 °C – LiCl, 613 °C – LiBr, 547 °C – LiI, 446 °C

b) NaF, 980 °C – MgO, 2 800 °C.

➤ Températures de vaporisation :

c) CH_3F, – 78,6 °C – CH_3Cl, – 24 °C – CH_3Br, 3,6 °C – CH_3I, 42 °C

d) $CH_3–CH_2–CH_3$, – 42 °C – $CH_3–CH=0$, 21 °C

e) $CH_3–CH_2–OH$, 78 °C – $CH_3–O–CH_3$, – 2,4 °C

f) I_2, 184 °C – Br_2, 59 °C – Cl_2, – 35°C – F_2, – 188 °C

g) $C_6H_5–OH$, 182 °C – $C_6H_5–F$, 85 °C

Solution

Les températures de changement d'état (fusion, vaporisation) sont d'autant plus élevées que les forces d'attraction qui existent entre les entités, molécules ou ions, constituant les corps sont fortes. Il peut s'agir soit de forces électrostatiques (coulombiennes) entre des ions, soit d'interactions dipôle-dipôle (Keesom) ou de forces de dispersion (London) entre des molécules. Dans certains cas, il peut s'y ajouter des liaisons hydrogène.

Les facteurs à mettre en cause pour justifier une différence d'intensité dans ces interactions sont respectivement : la charge et le rayon des ions, la polarité des molécules, leur masse molaire ou encore la présence d'atomes d'hydrogène liés à un élément très électronégatif. Il faut donc examiner de ces divers points de vue les exemples proposés.

a) Ces composés sont ioniques, et tous les ions portent la même charge en valeur absolue ($\pm$ 1) ; seule la distance des charges + et − peut être en cause.

b) Ces deux composés sont isoélectroniques et les rayons des ions sont peu différents de l'un à l'autre ; par contre, les charges des ions ne sont pas les mêmes.

c) La masse molaire et le rayon de l'halogène augmentent de CH_3F à CH_3I, et les forces de London aussi. Mais par ailleurs le moment dipolaire diminue de CH_3F à CH_3I, et les forces de Keesom (dipôle-dipôle) aussi.

d) Les deux composés ont la même masse molaire, mais le second comporte une liaison C=O qui lui confère un caractère polaire absent dans le premier. C'est la différence significative entre eux.

e) Les deux molécules sont isomères et ont donc la même masse molaire. Elles contiennent toutes deux un oxygène, et sont toutes deux polaires. La différence significative est la présence, dans la première, d'un H lié à un oxygène.

f) La seule différence entre ces quatre molécules, non polaires, est leur masse (ou le rayon des atomes qui les constituent).

g) Les deux masses molaires sont très voisines. Le dérivé fluoré est certainement la plus polaire des deux molécules, mais il se vaporise à plus basse température ; la présence d'un groupe OH sur la première est donc certainement responsable de sa température de vaporisation plus élevée.

Exercice 11.3

Dans chacune des séries suivantes, attribuez à chacun des composés l'une des températures de vaporisation indiquées en °C :

a) HBr, HCl, HI, HF – 19 °C, – 67 °C, – 84 °C, – 35 °C

b) CH_3–CH_2–OH, H_2C=O, CH_3–OH – – 21 °C, 78 °C, 65 °C

c) HO–CH_2–CH_2–OH, CH_3–CH_2–CH_2–OH – 197 °C, 97 °C

d) CH_3–OH, CH_3–SH – 7 °C, 65 °C

e) Xe, Ne, Ar, Kr – – 153 °C, – 246 °C, – 107 °C, – 186 °C

Solution

La question posée revient à classer les composés de chaque série par température de vaporisation croissantes ; l'attribution en découlera.

a) Deux critères sont possibles : la polarisation de la liaison (croissante de HI à HF) et la masse molaire, ou le rayon de l'halogène (croissant de HF à HI). Mais l'un des quatre composés est un exemple typique de l'intervention supplémentaire (et prédominante) d'un facteur particulier. Classement par températures de vaporisation croissante : HCl < HBr < HI < HF (masse molaire pour les trois premiers, liaison hydrogène pour HF).

b) CH_3–OH présente avec CH_3–CH_2–OH l'analogie de posséder aussi un groupe OH, mais par ailleurs il possède presque la même masse molaire que H_2C=O. Il est donc indiqué d'utiliser CH_3–OH comme point commun de comparaison et de situer les deux autres composés par rapport à lui. $H_2C = 0 < CH_3OH < CH_3CH_2OH$ (liaison H entre les deux premiers : masse molaire entre les deux autres).

c) La masse molaire presque identique pour les deux molécules, ne peut être mise en cause. Mais l'une possède deux OH et l'autre un seul. $CH_3CH_2CH_2OH < HOCH_2$–CH_2OH (nombre de liaisons H possibles).

d) S est moins électronégatif que O, de sorte que les liaisons C–S et S–H sont moins polarisées que les liaisons C–O et O–H. L'état de polarisation de chacune peut jouer un rôle. $CH_3SH < CH_3OH$ (différence de caractère polaire ; pas de liaison H avec SH).

e) La seule différence significative entre ces quatre gaz rares est leur masse molaire (ou leur rayon) qui croissent dans l'ordre Ne < Ar < Kr < Xe : les forces de dispersion croissent avec la masse.

Exercice 11.4 Liquéfaction des gaz

Le méthane CH_4, ne peut pas être liquéfié à la température ordinaire, quelle que soit la pression qu'on exerce sur lui. Par contre l'ammoniac NH_3 peut l'être facilement. Est-ce parce que le méthane est un gaz parfait et que l'ammoniac n'en est pas un ? Comment pourrait-on liquéfier le méthane ?

Solution

Effectivement, un gaz qui répondrait au modèle du gaz parfait ne pourrait pas être liquéfié. Mais il n'est pas raisonnable de supposer que le méthane puisse être un gaz parfait. Si des gaz comme

l'hélium ou le dihydrogène, sous une pression faible, peuvent être considérés comme presque parfaits, en raison de la faible taille de leurs molécules, ce n'est certainement pas le cas du méthane ; ses molécules ont une masse et un volume non négligeables, et il existe forcément entre elles des forces de dispersion (forces de London).

Quelle peut être alors la raison qui s'oppose à sa liquéfaction par compression (sans refroidissement), alors que d'autres gaz se liquéfient dans les mêmes conditions ?

Une seule explication possible : à la température ordinaire le méthane doit être au-dessus de sa température critique, qui est la température au-dessus de laquelle un gaz ne peut pas être liquéfié, quelle que soit la pression. Effectivement, sa température critique est 191 K (– 82 °C). Pour le liquéfier, il est nécessaire de le refroidir d'abord au-dessous de cette température avant de le comprimer.

La température critique de l'ammoniac est 405 K (132 °C), et il est donc possible de le liquéfier par compression à la température ordinaire.

■ *Voyez-vous une raison qui puisse justifier ce grand écart entre les températures critiques du méthane et de l'ammoniac ?*

Cet écart traduit le fait que l'ammoniac est encore beaucoup moins parfait que le méthane. Ce dernier est un composé non polaire, alors que la molécule d'ammoniac est polaire (en raison de sa géométrie non plane [*Ex. 5.12*]), et forme des liaisons hydrogène. Les interactions sont donc beaucoup plus fortes entre les molécules d'ammoniac qu'entre les molécules de méthane, et l'ammoniac se condense plus facilement.

Équilibre liquide-vapeur

Exercice 11.5

Une certaine quantité d'un liquide se trouve, en équilibre avec sa vapeur à une température T, dans une enceinte dont on peut modifier le volume et la température.

1) Que se passe t-il si :
   a) On augmente le volume.
   b) On diminue le volume.
   c) On abaisse la température.
   d) On élève la température.
   e) On introduit de la vapeur, à la même température.
   f) On introduit du liquide, à la même température
   g) On introduit du diazote, à la même température.
2) Pourrait-on prévoir les évolutions en utilisant le principe de Le Chatelier ?

Solution

En l'absence de toute donnée numérique, seules des réponses qualitatives sont possibles. Il s'agit uniquement de bien comprendre la situation.

D'abord, que peut-il se passer ? Quelle(s) modification(s) dans l'état du système peut-on envisager *a priori* comme susceptibles de se produire ?

D'autre part, l'enceinte contient un liquide et un gaz en équilibre mutuel. C'est la particularité essentielle à prendre en compte. Les modifications éventuelles de l'état du système ne sont pas

celles qu'on observerait dans le cas où seraient en présence d'un liquide et un gaz étrangers l'un à l'autre (par exemple de l'eau et du diazote), il ne faut donc pas simplement appliquer la loi du gaz parfait à la partie gazeuse du système.

La masse totale (liquide + vapeur) contenue dans l'enceinte ne peut varier, mais la proportion de liquide et de vapeur pourrait éventuellement se modifier, par vaporisation partielle (voire totale) du liquide, ou condensation partielle (voire totale) de la vapeur. Par ailleurs, la pression pourrait varier. Aucune autre modification n'est envisageable.

1. a) Augmenter le volume fait normalement diminuer la pression de la phase gazeuse. Mais, à une température donnée, et qui n'a pas varié, la pression de la vapeur en équilibre avec le liquide a une valeur définie, que rien ne peut modifier. Donc **une partie du liquide se vaporise**, et la pression se rétablit à une valeur initiale.

Si l'augmentation de volume est suffisante pour que tout le liquide se vaporise, l'enceinte ne contient alors plus que de la vapeur, qui se comporte comme tout autre gaz. Dans cette éventualité, la pression dans l'enceinte pourrait alors diminuer, après la disparition totale du liquide

b) Pour la même raison, la pression ne peut augmenter. De la vapeur se condensera, jusqu'à ce que la pression ait repris sa valeur initiale. À la limite, toute la vapeur peut éventuellement disparaître ; il n'y aura alors plus de phase gazeuse dans l'enceinte.

c) La pression de vapeur d'un liquide augmente quand la température augmente, et diminue quand elle diminue. La pression dans l'enceinte va donc diminuer, à la suite de la condensation d'une partie de la vapeur.

Mais cette diminution n'est pas celle qu'on pourrait calculer en appliquant la loi du gaz parfait, elle est plus importante et ne peut être prévue que par la relation de Clausius-Clapeyron (ou en utilisant un graphe $p = \mathrm{f}(T)$). Un exemple chiffré le montre bien : la pression de vapeur de l'eau est 0,12 bar à 50 °C et 0,023 bar à 20 °C : c'est donc cette différence qu'on observerait si la température était abaissée de 50 °C à 20 °C. Or une simple correction de température appliquée sur la pression à 50 °C, en appliquant la loi du gaz parfait, donnerait 0,11 bar comme valeur de la pression à 20 °C, au lieu de 0,023 bar.

d) Pour une élévation de température faible, et pour la même raison, il se produira une augmentation de pression, supérieure à celle qui se produirait en l'absence de liquide. Mais si l'élévation de température est importante l'évolution est moins facilement prévisible, car elle dépend de la proportion initiale du liquide et de la vapeur.

e) Cette addition de vapeur devrait faire augmenter la pression, ce qui n'est pas possible puisque la température n'a pas varié. Il se condensera donc une quantité de vapeur égale à celle qu'on a ajoutée, pour rétablir la pression à sa vapeur initiale.

f) L'introduction de liquide diminue le volume offert à la vapeur, et la pression devrait donc augmenter. Ce n'est pas possible à température constante et de la vapeur se condensera jusqu'à ce que la pression soit revenue à sa valeur antérieure.

g) Il y a maintenant dans la phase gazeuse un mélange de deux gaz. La pression totale augmente, mais la pression partielle de la vapeur ne varie pas et l'équilibre liquide-vapeur n'est pas déplacé.

2. Les modifications du volume provoquent des évolutions qui contrarient effectivement l'effet immédiat de ces modifications sur la pression. Par exemple, augmenter le volume fait, en l'absence d'évolution du système, baisser la pression, mais cela provoque une évolution qui l'a fait ré-augmenter.

De même les modifications de température : une élévation de température provoque une vaporisation qui absorbe de la chaleur (enthalpie de vaporisation) et qui, si elle se produisait seule, abaisserait la température.

Enfin, une addition de liquide ou de vapeur provoque une transformation qui contrarie la variation de pression qui en résulte.

Un raisonnement fondé sur le principe de contrariété (principe de Le Chatelier) conduirait donc, dans tous les cas envisagés précédemment, aux mêmes conclusions.

Exercice 11.6

Dans une pièce fermée de 40 m^3 on place un récipient ouvert contenant 0,5 litre d'eau ; la température y est 20 °C et le taux d'humidité 65 % (*).

Théoriquement, cette eau s'évaporera-t-elle totalement ou non ? Si non, quel volume en restera-t-il dans le récipient ?

Pratiquement, on sait bien que, dans ces conditions, de l'eau finira toujours par s'évaporer totalement, quelle que soit sa quantité. Pourquoi y a-t-il un désaccord entre le réel et le théorique ?

(*) La pression partielle de la vapeur d'eau = 65 % de la pression de vapeur saturante à cette température.

Solution

À 20 °C, la pression de vapeur saturante de l'eau a une valeur déterminée (*cf.* Annexe H) et l'eau s'évaporera jusqu'à ce que, dans l'atmosphère de la pièce, la pression partielle de la vapeur d'eau ait atteint cette valeur. L'eau sera alors en équilibre avec sa vapeur, et l'air se sera saturé d'humidité.

Il s'agit donc de déterminer quelle quantité d'eau à l'état de vapeur est nécessaire pour assurer cette pression partielle dans l'atmosphère de la pièce. Elle est égale à $n = pV/RT$ (en admettant que la vapeur d'eau soit un gaz parfait), mais l'air contient déjà 65 % de cette quantité.

À 20 °C, la pression de vapeur saturante de l'eau est $2{,}3.10^{-2}$ bar, soit $2{,}3.10^{3}$ Pa. On trouve n = 38 mol, ce qui correspond à une masse m = 38 mol × 18 $g.mol^{-1}$ = 684g. Il ne manque que 35 % de cette masse, soit 239 g, de sorte qu'il restera dans le récipient 500 g – 239 g = 261 g, ou **261 mL d'eau**.

Si la totalité de l'eau finit par s'évaporer, c'est le signe que l'équilibre liquide-vapeur ne peut s'établir, parce que la pression partielle de la vapeur n'atteint pas sa valeur saturante (ou ne la conserve pas). Pourquoi ?

Le raisonnement précédent suppose implicitement que la pièce est assimilable à une enceinte étanche, ce qui n'est pas le cas (porosité des murs, non-étanchéité des portes et fenêtres…) De la vapeur s'échappe donc inévitablement vers l'extérieur, la pression de vapeur saturante ne peut pas être atteinte et il se produit continuellement une évaporation pour remplacer la vapeur qui est sortie.

Exercice 11.7

De l'air venant de l'océan arrive sur un continent ; son taux d'humidité est 80 % (*) et sa température 17 °C.

a) Il passe d'abord au-dessus d'une plaine sèche située au niveau de la mer, et se réchauffe à 23 °C. Son taux d'humidité en est-il modifié ?

b) Il s'élève ensuite sur le flanc d'une chaîne montagneuse dont le sommet est à 2 100 m, et se refroidit alors de 0,6 °C par 100 m d'augmentation d'altitude.

Pleuvra-t-il sur cette zone montagneuse ? Si oui, à partir de quelle altitude ? Quel volume d'eau aura été produit par mètre-cube d'air à la fin de son ascension ?

(*) Pression partielle de la vapeur d'eau égale à 80 % de la pression de vapeur saturante à cette température.

Solution

a) La quantité de vapeur d'eau contenue dans cet air, et sa pression partielle, ne varient pas. Mais le taux d'humidité est un rapport et il suffit que l'un des termes d'un rapport varie pour que le rapport varie également.

b) Autre façon de se poser la question : à quelle température la pression partielle actuelle de la vapeur d'eau, qui n'est pas saturante à 17 °C et encore moins à 23 °C, le devient elle ? La température de l'air descendra-t-elle jusqu'à cette valeur ? À quelle altitude ?

N.B. La façon dont la partie (b) de l'énoncé est rédigée laisse largement prévoir qu'il doit effectivement pleuvoir (le percevoir fait partie de la lecture intelligente et du décodage d'un énoncé !) ; donc, si vous trouvez qu'il ne pleuvra pas, revoyez votre raisonnement et vos calculs…

---

a) Le taux d'humidité est le rapport entre la pression de vapeur actuelle et la pression de la vapeur saturante à la même température ; sa valeur initiale, à 17 °C, est 0,8. Comme la pression de vapeur saturante est plus grande à 23 °C qu'à 17 °C, ce rapport est plus petit à 23 °C qu'à 17 °C, de sorte que le taux d'humidité de l'air est plus faible.

La pression de vapeur saturante à 17 °C vaut $1{,}9.10^{-2}$ bar (Annexe H) ; à cette température, la pression de vapeur actuelle est donc $1{,}9.10^{-2}$ bar $\times$ 0.80 = $1{,}5.10^{-2}$ bar. À 23 °C, la pression saturante est $2{,}8.10^{-2}$ bar, de sorte que le taux d'humidité vaudra $1{,}5.10^{-2}$ bar : $2{,}8.10^{-2}$ bar = 0,54 (**54 %**).

b) La pression de vapeur actuelle dans l'air ($1{,}5.10^{-2}$ bar) est saturante à 13 °C (Annexe H). Cette température, inférieure de 10 °C à la température de l'air au pied de la montagne, sera atteinte à 1 670 m, où il commencera donc à pleuvoir.

À 2 100 m la température de l'air sera 23 °C – [0,6 °C $\times$ (2 100 m / 100 m)] = 10,4 °C et à cette température la pression de vapeur saturante est environ $1{,}2.10^{-2}$ bar. La quantité d'eau précipitée correspond donc à la réduction de la pression partielle de la vapeur d'eau de $1{,}5.10^{-2}$ bar à $1{,}2.10^{-2}$ bar. Dans un volume de $1 m^3$, cette baisse de pression de 3.10^{-3} atm, ou 3.10^2 Pa, correspond à une quantité.

$$n = \frac{3.10^2 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3}{8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 290 \text{ K}} = 0{,}12 \text{ mol}$$

soit : $0{,}12 \text{ mol} \times 18 \text{ g mol}^{-1} = 2{,}2 \text{ g}$ (ou **2,2 mL**)

(par simplification on ne calcule ici qu'une valeur de n en utilisant la valeur moyenne de la température).

Il faut souligner que ce problème repose sur une modélisation très simplifiée des phénomènes météorologiques et comporte des approximations importantes : la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique donne d'abord des nuages ou du brouillard, et pas nécessairement de la pluie, il existe dans l'atmosphère un gradient vertical de température et de pression dont il n'est pas tenu compte ici, etc.

Exercice 11.8

Voici quelques éléments de la fiche d'identité du dichlore Cl_2 :
Masse molaire 71 g.mol^{-1} ; Enthalpie vaporisation 20,4 kJ.mol^{-1} ;
Température de fusion – 101 °C ; Température critique 144 °C ;
Température de vaporisation normale – 34,5 °C ; Pression critique 77 bar ;
Enthalpie de fusion 6,4 kJ.mol^{-1}.
Parmi ces informations, lesquelles utiliserez-vous pour répondre à ces deux questions :
a) Dans quel état physique se trouve le dichlore dans une bouteille en acier de 10 litres qui en contient 1 kg, à 20 °C ?
b) Une autre bouteille identique a déjà été utilisée : on en a laissé sortir 100 litres de dichlore gazeux. Comment peut-on reconnaître quelle est la bouteille neuve ?

Solution

■ *Dans quel état physique ce dichlore peut-il être ? (tous ne sont pas possibles, certaines éventualités étant exclues).*
Quelles sont les grandeurs-clés dont il faut déterminer la valeur ?

À 20 °C, il est exclu que le dichlore puisse être solide, puisque sa température de fusion est – 101 °C (même si la pression est très élevée, car l'influence de la pression sur le point de fusion est toujours minime). Il ne peut pas non plus entièrement être liquide, car un liquide est toujours en équilibre avec sa vapeur, sauf s'il n'existe aucun espace libre au-dessus de sa surface, ce qui n'est certainement pas le cas étant donné le volume de la bouteille.

Il ne reste donc que deux éventualités : ou il est entièrement gazeux, ou il est partiellement liquéfié (liquide et gaz en équilibre).

Tout dépend de la quantité de dichlore que contient la bouteille, et de la pression qui y régnerait si tout le dichlore était gazeux. Pour le savoir, seule la masse molaire est nécessaire.

Si cette pression est supérieure à la pression de vapeur saturante à 20 °C, le dichlore est partiellement liquide et la pression de la phase gazeuse est égale à cette pression saturante, qu'il convient de calculer en utilisant $\Delta_{vap}H^{o}_{m}$.

• *Quantité de matière et pression correspondante (sans phase liquide)* :

$$n = 1\,000 \text{ g} / 71 \text{ g.mol}^{-1} = 14 \text{ mol}$$
$$p = nRT/V = 3{,}4.10^{6} \text{ Pa} = 34 \text{ bars}$$

• *Pression de vapeur saturante* :

La relation de Clausius-Clapeyron donne en ln $[p/p°] = 1{,}9$, d'où p = **6,8 bars**.

La bouteille contient donc du dichlore liquide, en équilibre avec sa vapeur, sous la pression de 6,8 bars.

■ *Que se passe-t-il dans la bouteille lorsqu'on laisse sortir du gaz ? Le dichlore qui sort est-il fourni par la phase gazeuse, la phase liquide, ou les deux ?*

Lorsqu'on ouvre le robinet, c'est évidemment du dichlore de la phase gazeuse qui sort, mais cette perte est immédiatement compensée par la vaporisation d'une partie du liquide, puisque la pression ne peut pas baisser. En définitif, c'est la quantité de liquide qui diminue.

La pression reste constante jusqu'à la disparition de la dernière goutte de liquide, puis commence à baisser. Mais à ce moment presque tout le dichlore a quitté la bouteille. Combien en reste-t-il ?

Il n'y a plus d'équilibre liquide-vapeur et la loi du gaz parfait est applicable :

$$n = pV/RT = 2{,}8 \text{ mol, soit } 2{,}8 \text{ mol} \times 71 \text{g.mol}^{-1} = 200\text{g}$$

Auparavant, pour savoir quelle bouteille a déjà servi, une mesure de pression n'a pas d'intérêt ; il ne reste qu'une possibilité : **peser les deux bouteilles**.

N.B. La situation est la même pour les bouteilles de gaz butane qu'on utilise chez soi et dont on ne peut pas suivre l'épuisement ; elles ne sont jamais équipées de manomètres, qui seraient inutiles.

Exercice 11.9

On introduit 1 g d'eau dans un ballon de 2 litres où l'on avait préalablement fait le vide, fermé hermétiquement ; la température ambiante est 22 °C.

On chauffe ensuite le ballon, provoquant ainsi la vaporisation progressive de l'eau et l'augmentation de la pression.

a) À quelle température l'eau sera-t-elle entièrement vaporisée ? Quelle sera alors la valeur de la pression ?

b) Le ballon est ensuite chauffé jusqu'à 110 °C, puis on le laisse refroidir. À quelle température la vapeur commencera-t-elle à se condenser ?

Solution

■ ***a)*** *Comment la pression varie-t-elle en fonction de la température tant qu'il y a de l'eau liquide ? Et comment varie-t-elle ensuite, lorsqu'il n'y a plus que de la vapeur ?*

On s'intéresse à la situation qui existe au moment précis du passage d'un régime de variation à l'autre. Pensez à la possibilité d'une résolution par une méthode graphique.

Tant qu'il y a du liquide, la pression (qui est la pression de vapeur saturante) varie en fonction de la température conformément à la relation de Clausius-Clapeyron. Mais dès que le liquide a complètement disparu, et que le ballon contient seulement de la vapeur, la pression varie selon la relation $p = nRT/V$.

À l'instant où l'eau finit de se vaporiser, la valeur de la pression satisfait aux deux relations à la fois, puisque cet instant est en même temps le dernier de la période de vaporisation, et le premier de la période de chauffage de la vapeur seule.

Si l'on trace sur un diagramme (p,T) la courbe de Clausius-Clapeyron et la droite $p = nRT/V$, leur intersection donne donc les valeurs de p et de T pour cet état particulier.

- *Courbe de Clausius-Clapeyron*. Vous pouvez la tracer en calculant quelques points par la relation de Clausius-Clapeyron, mais vous pouvez aussi relever quelques couples de valeurs p,T dans l'annexe H.

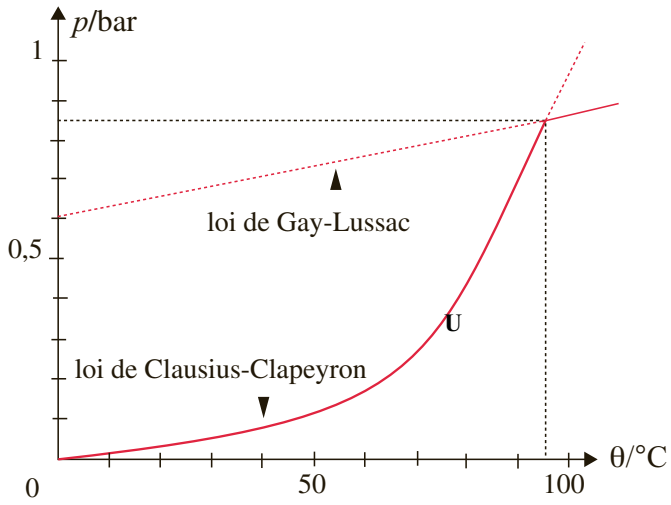
• *Droite du gaz parfait*. Selon les données, on peut écrire :

$$p = nRT/V = (5{,}5.10^{-2}\ \text{mol} \times 8{,}314\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \times T)\ /\ 2.10^{-3}\ \text{m}^3 \text{ ou } p = 2{,}3.10^2\ T.$$

Ces deux graphes (*cf.* figure ci-dessous) se coupent en un point dont les coordonnées sont :

$$\mathbf{p = 8{,}4.10^{-1}\ bar} \qquad \mathbf{T = 368\ K\ (95\ °C).}$$

b) Au refroidissement, le problème se pose de façon analogue : au fur et à mesure que la température diminue, la pression de la vapeur baisse, mais la pression de vapeur saturante diminue aussi, et il s'agit de prévoir à quelle température ces deux pressions se trouveront égales. Le retour s'effectue exactement par la même chemin que l'aller, et la condensation de la vapeur commencera à la température correspondant à l'abscisse de l'intersection des deux graphes : **95 °C**.



Exercice 11.10 Relation de Clausius-Clapeyron

La pression de vapeur saturante p d'un liquide et la température T sont liées par la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\ln[p/p^\circ] = \frac{\Delta_{vap}H^o_m}{R}\left(\frac{1}{T_{vap}} - \frac{1}{T}\right)$$

où $\Delta_{vap}\ H^o_m$ est l'enthalpie molaire de vaporisation (supposée indépendante de la température) et T la température.

Voici quelques questions pour vous entraîner à l'utiliser :

a) Que représente la pression $p°$?

b) Quelle est la pression dans le circuit de refroidissement d'un moteur de voiture, lorsque la température de l'eau y atteint 105 °C ?

c) Si la soupape d'une marmite sous pression est prévue pour s'ouvrir lorsque la surpression à l'intérieur atteint 0,5 bar, quelle température maximale l'eau qu'elle contient peut-elle atteindre ?

d) L'ammoniac NH_3, gazeux dans les conditions normales, est vendu liquéfié dans des bouteilles en acier. À 20 °C, quelle est la pression dans ces bouteilles ?

(L'Annexe I contient les données nécessaires).

Solution

Attention pour les applications numériques : $\Delta_{vap}H^{o}_{m}$ doit être exprimé en J.mol^{-1}, alors que les tables thermodynamiques l'indiquent généralement en kJ.mol^{-1}.

a) Si $T = T_{vap}$, on trouve en ln $[p/p°] = 0$ d'où $p/p° = 1$. Il ne peut s'agir que de la pression de référence puisque T_{vap} est la température d'ébullition normale. Dans ce cas, $\boldsymbol{p°}$ = **101 325 Pa**.

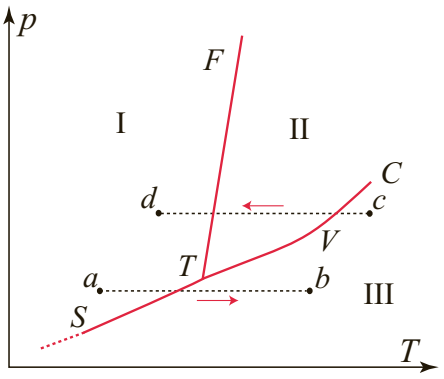
b) **1,2 bar**, soit 0,2 bar de plus que la pression extérieure.

c) **111 °C**.

d) **8,6 bar**.

Exercice 11.11 Diagramme d'états du corps pur

Tracer les graphes représentant la variation de la température d'un échantillon d'un corps pur au cours des trajets a,b et c,d parcourus dans le diagramme d'états ci-après. Indiquez sur les diverses parties de ces graphes quelles sont les phases (solide, liquide, gaz) présentes.

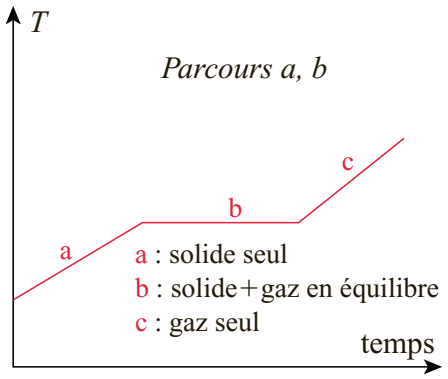


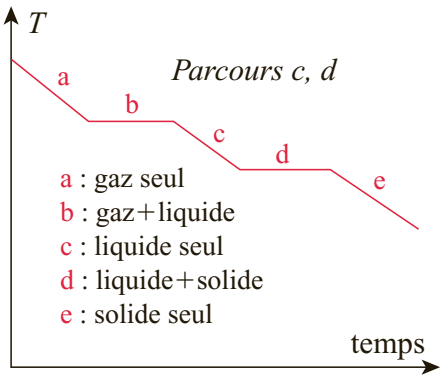
Solution

■ *La tâche demandée suppose évidemment que vous sachiez déchiffrer un tel diagramme. Comment appelle-t-on le point T, le point C, les courbes S, F et V ? Quel est l'état du système dans chacune des régions I, II et III ?*

T : point triple ; C : point critique ; S : courbe de solidification ; F : courbe de fusion ; V : courbe de vaporisation. Région I : entièrement solide ; région II : entièrement liquide ; région III : entièrement gazeux. Sur les courbes : coexistence de deux phases (états).

- *Parcours a,b* – Le corps pur passe de l'état solide (en a) à l'état gazeux (en b), en se sublimant sous l'effet de l'élévation de la température. Pendant toute la durée de la sublimation, le point représentatif de l'état du système est sur la courbe S, et la température reste constante.
- *Parcours c,d* – La température diminue et deux changements d'état se produisent : condensation du gaz en liquide, à la rencontre de la courbe V, et solidification du liquide à la rencontre de la courbe F. La décroissance de la température marque deux paliers, correspondant aux deux changements d'état.





N.B. La variation linéaire de la température, la pente des segments a, c et e, ainsi que la longueur des paliers résultent de choix arbitraires.

Loi de Raoult

Exercice 11.12

Une solution obtenue en dissolvant 10,0 g de glucose ($C_6H_{12}O_6$) dans 500 mL d'eau commence à se solidifier à – 0,21 °C. Quelle serait la température de congélation commençante d'une autre solution, obtenue en dissolvant 10,0 g de saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) dans 500 mL d'eau également ?

Solution

Pour répondre à cette question, qui appelle une réponse numérique, votre premier réflexe est probablement d'appliquer la formule qui traduit la loi de Raoult. Pour cela vous ignorez la valeur de la constante cryoscopique de l'eau, mais les données relatives à la première solution ne seraient-elles pas là pour vous permettre de la calculer ?

Faites attention : dans l'application de la loi de Raoult, la concentration de la solution doit être exprimée d'une façon particulière.

Dans ce domaine, qui est celui des propriétés colligatives des solutions (sous la dépendance du nombre, et non de la nature, des entités en solution, molécules ou ions) la concentration utilisée est la molalité *m,* exprimée en moles par kilogramme de solvant (pour mémoire, la molarité s'exprime en moles par litre de solution).

La loi de Raoult, $\Delta T_{fus} = K_{fus}m$, appliquée à la première solution permet de calculer la constante cryoscopique K_{fus} de l'eau, puisque les deux autres termes sont connus. Une application ultérieure de la même relation à la seconde solution permettra ensuite le calcul de son ΔT_{fus}.

➤ Première situation

• *Molalité de la solution*

– 10,0 g de glucose (M = 180 g.mol^{-1}) représentent 10,0 g / 180 g.mol^{-1} = 5,55.10^{-2} mol

– la masse de 500 mL d'eau est 500 g, de sorte que

$$m = 5{,}55.10^{-2} \text{ mol} / 0{,}500 \text{ kg} = 1{,}11.10^{-1} \text{ mol.kg}^{-1}$$

• *Calcul de la constante* K_{fus}

$$K_{fus} = \Delta T_{fus} : m = 0{,}21 \text{ °C} / 1{,}11.10^{-1} \text{ mol.kg}^{-1} = 1{,}89 \text{ °C/mol.kg}^{-1}$$

➤ Seconde situation

• *Molalité de la solution*

– 10,0 g de saccharose (M = 342 g.mol^{-1}) représentent 10,0 g / 342 g.mol^{-1} = 2,92.10^{-2} mol

$$m = 2{,}92.10^{-2} \text{ mol} / 0{,}500 \text{ kg} = 5{,}85.10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$$

• Calcul de ΔT_{fus}

$$\Delta T_{fus} : K_{fus}\, m = (1{,}89 \text{ °C} / \text{mol.kg}^{-1}) \times 5{,}85.10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1} = 0{,}11 \text{ °C}$$

L'eau pure se congelant à 0,00 °C, la température de congélation commençante de la solution est donc 0,00 °C – 0,11 °C = **–0,11 °C**.

■ *N'aurait-on pas pu raisonner de façon plus directe, sans calculer K_{fus} ?*

Puisque le solvant est le même dans les deux cas, les ΔT sont proportionnels aux molalités m. Le simple calcul des deux molalités aurait donc suffi, en permettant de calculer ΔT_2 à partir de la relation $\Delta T_1/\Delta T_2 = m_1/m_2$.

■ *Ne pouvait-on pas arriver encore plus simplement au résultat ?*

Puisque dans les deux cas, on a dissous des masses identiques dans des volumes (ou masses) d'eau identiques, les ΔT sont en définitive inversement proportionnels aux masses molaires M :

$$\Delta T_1/\Delta T_2 = M_2/M_1 = 342 \text{ g.mol}^{-1} : 180 \text{ g.mol}^{-1} = 1{,}9$$

d'où ΔT_2 = **0,11 °C**.

Exercice 11.13

Le benzène pur se solidifie à 5,51 °C, mais une solution de 18,0 g de naphtalène ($C_{10}H_8$) dans un litre de benzène se congèle à 4,70 °C. Si on dissout 13,0 g d'anthracène ($C_{14}H_{10}$) dans 0,7 litre de benzène, à quelle température la solution obtenue commencera-t-elle à se congeler ?

Solution

Cet exercice ressemble beaucoup au précédent, avec lequel il présente cependant quelques différences importantes. Repérez-les bien avant d'appliquer l'une ou l'autre des méthodes précédemment utilisées.

Ni les masses dissoutes, ni les volumes de solvant ne sont les mêmes pour la préparation des deux solutions. D'autre part, la masse volumique du benzène n'est pas égale à 1 g.cm^{-3}, contrairement à celle de l'eau (Annexe D).

Molalités : naphtalène, 0,159 mol.kg^{-1} anthracène, 0,119 mol.kg^{-1}

ΔT_{fus} pour la solution d'anthracène : 0,61 °C.

Température de congélation T_{fus} = 5,51 °C – 0,61 °C = **4,90 °C**.

Exercice 11.14

On dissout 12,7 g de chlorure de fer II ($FeCl_2$) dans 100 mL d'eau, puis on détermine la température de congélation commençante de la solution obtenue.

a) Quelle température peut-on *a priori* s'attendre à trouver ? (K_{fus} pour l'eau = 1,86 °C/mol.kg^{-1}).

b) La valeur expérimentale est – 5,58 °C. Comment peut-on expliquer cet écart important avec la prévision ?

c) Il existe également un chlorure de fer III ($FeCl_3$). Une solution de ce chlorure de même molalité que celle de $FeCl_2$ aurait-elle le même point de congélation qu'elle ?

d) Le composé $PtCl_6K_4$ montre un ΔT_{fus} cinq fois plus grand que la valeur calculée par la loi de Raoult. Que peut-on en déduire quant à la nature des espèces présentes dans sa solution ?

Solution

Toutes les questions tournent autour des écarts qu'on observe, pour certains types de composés, entre l'abaissement de point de congélation calculé et la valeur expérimentale. Vous n'inventerez pas l'explication ; recherchez donc d'abord (si vous ne vous en souvenez pas) la cause qui peut provoquer ces écarts.

a) La molalité m = 1 mol.kg^{-1} ; ΔT_{fus} = 1,86 °C ; T_{fus} = **– 1,86 °C**.

b) L'abaissement mesuré est le triple de celui qu'on attendait. Ce facteur 3 ne prend-il pas une signification particulière si on le rapproche de la formule $FeCl_2$?

Ce chlorure est formé de trois ions : un ion Fe^{2+} et deux ions Cl^-. Comme tous les composés ioniques solubles dans l'eau, ils s'y dissocient totalement en ions, de sorte que la solution ne contient pas des molécules $FeCl_2$ (qui n'existent d'ailleurs pas non plus dans le cristal) mais uniquement des ions Fe^{2+} et Cl^-. Chaque entité $FeCl_2$ dissoute produit trois ions dans la solution, de sorte que tout se passe comme si la molalité était le triple de celle qu'on calcule en moles de $FeCl_2$ (souvenez-vous que l'abaissement du point de congélation dépend du nombre d'entités par kg de solvant, et non de leur nature).

c) $FeCl_3$ se dissocie en quatre ions, un ion Fe^{3+} et trois ions Cl^-. La molalité effective est donc quatre fois plus grande que la molalité calculée pour $FeCl_3$, et l'abaissement du point de congélation est quatre fois plus grand : ΔT_{fus} = 1,86 °C × 4 = **7,44 °C**.

d) Le résultat expérimental indique que ce composé se dissocie en cinq ions. Comme il n'y a aucune raison de penser que quatre seulement des six Cl s'ionisent, il est très vraisemblable que ce sont les quatre K qui se dissocient en se séparant d'un ion complexe $PtCl_6^{4-}$ qui, lui, reste entier car il est de nature covalente (vous pourriez du reste essayer d'imaginer sa formation et d'établir sa formule de Lewis, par exemple à partir d'un ion central Pt^{2+} et de six ions Cl^- [*Ex. 4.2*]).

Exercice 11.15

L'acide iodique HIO_3 se dissocie en solution aqueuse en donnant des ions H^+ et IO_3^-. On pourrait donc s'attendre (*cf.* exercice précédent) à observer un abaissement cryoscopique double de celui qui correspondrait à une molalité calculée par rapport aux molécules HIO_3. En fait, bien qu'il soit plus important que lui, il n'en est pas le double.

a) Quelle conclusion peut-on en tirer sur la nature des espèces, molécules ou ions, présentes dans la solution ?

b) Donnez à cette description un caractère quantitatif, (calculer les concentrations de toutes les espèces présentes) dans le cas suivant : 23,5 g d'acide iodique dissous dans 750 mL d'eau ; température de congélation observée – 0,53 °C.

Solution

a) L'attente d'un abaissement cryoscopique double de la valeur prévisible repose sur l'idée que la dissociation ionique de HIO_3 a pour effet de doubler le nombre des entités présentes dans la solution (deux ions à la place d'une molécule). Si l'on observe un écart moindre, cela indique que le nombre d'entités dans la solution n'est pas le double de celui des molécules dissoutes. Comment cela se peut-il ? (Il est bien clair que, lorsqu'une molécule se dissocie, elle donne deux ions, et qu'ils n'existe pas de fractions d'ions…).

La seule explication possible est que toutes les molécules ne se dissocient pas. Contrairement aux composés ioniques, qui sont des électrolytes forts totalement dissociés, l'acide iodique est un électrolyte faible dont la dissociation en solution n'est pas totale, en ce sens qu'elle n'affecte pas toutes les molécules. La solution contient donc à la fois des molécules HIO_3 non dissociées et des ions H^+ (en réalité H_3O^+, par suite d'une solvatation par l'eau) et IO_3^-.

b) Il s'agit en somme de déterminer quelle est la proportion des molécules introduites dans la solution qui sont dissociées.

> ***Rappel*** : on appelle taux de dissociation α le rapport de la quantité de molécules dissociées à la quantité totale de molécules dissoutes ($0 < \alpha < 1$).

Si on dissous la quantité n de molécules, $n\alpha$ sont dissociées et fournissent $2n\alpha$ ions ; il reste d'autre part $(n - n\alpha)$ molécules non dissociées. La quantité totale d'entités (molécules + ions) dans la solution est donc $n' = 2n\alpha + (n - n\alpha) = n(1 + \alpha)$.

Comme ΔT_{fus} est proportionnel au nombre d'entités dans la solution, la valeur prévue et la valeur observée sont dans le même rapport que n et n' ; on peut donc calculer α.

– Molalité de la solution : 0,178 mol.kg^{-1}

– ΔT_{fus} calculé = 0,33 °C ; ΔT_{fus} observé = 0,53 °C.

On peut donc écrire :

$$0{,}53\ °C/0{,}33\ °C = 1{,}61 = n'/n = 1 + \alpha \quad \text{d'où} \quad \alpha = \mathbf{0{,}61}$$

La concentration initiale est 0,178 mol.l^{-1}, de sorte que la solution contient :

– 0,178 mol.L^{-1} (1 – 0,61) = **0,069** mol de HIO_3 non dissocié par litre

– 0,178 mol.L^{-1} × 0,61 = **0,108** mol d'ions IO_3^- par litre

– 0,178 mol.L^{-1} × 0,61 = **0,108** mol d'ions H^+ (sous la forme H_3O^+) par litre.

Vérification : n' = 0,069 mol + 0,108 mol + 0,108 mol = 0,285 mol et 0,285 mol.kg^{-1} : 0,178 mol.kg^{-1} = 1,6.

CHAPITRE 12

Avancement de réaction – Équation stœchiométrique

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière du chapitre 15 de la 6° édition du Cours de *Chimie physique.*

PRÉALABLES

- Nature de la réaction chimique.
- Notion de stœchiométrie ; nombres stœchiométriques ; équation stœchiométrique ; proportions stœchiométriques ou non stœchiométriques ; réactif en excès ou par défaut ; réactif limitant.
- Diverses définitions de la concentration des solutions : concentration molaire et massique ; molarité.

SAVOIR-FAIRE*

- Ajuster une équation stœchiométrique, de façon à obtenir la conservation des atomes et des charges.
- Effectuer les calculs stœchiométriques courants, pour des réactions totales ou non totales, dans des conditions stœchiométriques ou non stœchiométriques, mettant en jeu des espèces solides, liquides et gazeuses, pures et en solution.
- Déterminer la composition complète d'un mélange réactionnel à un instant quelconque du déroulement de la réaction, connaissant la quantité initiale des réactifs et la quantité présente de l'un des constituants dans le mélange (en quantité de matière, en masse ou en volume).
- Transformer une concentration massique en concentration molaire et inversement.
- Connaître la relation liant concentration, volume et quantité de soluté ; calculer l'une de ces grandeurs connaissant les deux autres.
- Transformer une concentration en masse en une concentration molaire et inversement.

* Pour les notations, les définitions et les conventions, on consultera les Annexes B et C.

Exercice 12.1 Équation stœchiométrique

Ajoutez dans ces équations stœchiométriques, les nombres stœchiométriques qui assurent la conservation de la matière.

a) $TiO_2 + Cl_2 + C \rightarrow TiCl_4 + CO$
b) $Ag + H_2S + O_2 \rightarrow Ag_2S + H_2O$
c) $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$
d) $ClO_2 + H_2O \rightarrow HClO_3 + HCl$
e) $CCl_4 + SbF_3 \rightarrow CCl_2F_2 + SbCl_3$
f) $Sb_2S_3 + O_2 \rightarrow Sb_4O_6 + SO_2$
g) $SiO_2 + BrF_3 \rightarrow SiF_4 + Br_2 + O_2$
h) $B_2H_6 + O_2 \rightarrow B_2O_3 + H_2O$
i) $S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$
j) $Al + Cu^{2+} \rightarrow Al^{3+} + Cu$
k) $Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + C \rightarrow CaSiO_3 + CO + P_4$

Solution

Pour ajuster les équations stœchiométriques (le cauchemar des débutants), il n'y a pas de règles précises. C'est toujours plus ou moins une question de coup d'œil, mais il ne faut pas, pour autant, s'y prendre n'importe comment. Voici donc d'abord quelques recommandations, puis deux exemples.

Il faut essayer, en comparant les formules des corps du premier et du second membre, de trouver, pour démarrer, un nombre stœchiométrique de toute évidence nécessaire. Puis les autres nombres stœchiométriques résultent d'une démarche par allers et retours, qui les détermine progressivement. Souvent, il est efficace de prendre pour point de départ le composé formé du plus grand nombre d'atomes (qu'il soit dans le premier ou le second membre) et de déduire de sa composition le nombre stœchiométrique d'un autre composé.

Quand vous pensez avoir terminé, vérifiez soigneusement que le nombre total d'atomes de chaque élément est effectivement le même dans les deux membres (attention : un élément peut être présent dans deux ou plusieurs molécules du même membre de l'équation). Si l'équation comporte des ions, assurez-vous aussi que la somme algébrique des charges est la même dans les deux membres.

➤ Réaction a)

On peut, par exemple, remarquer que pour former $TiCl_4$, il faut nécessairement 2 Cl_2 et 1 TiO_2. Il ne reste plus ensuite qu'à égaliser le nombre d'atomes d'oxygène et de carbone entre les deux membres. Attention : on ne peut pas, pour obtenir ce résultat, écrire CO_2 à la place de CO ; la réaction donne du monoxyde de carbone CO et non du dioxyde CO_2. D'une manière générale, il ne faut jamais modifier les indices qui figurent dans les formules ; on ne peut jouer que sur le nombre des molécules de chaque espèce, sans en modifier la nature. Dans le cas présent, la présence de deux O dans le premier membre conduit à écrire dans le second 2 CO et par conséquent, à écrire 2 C dans le premier :

$$TiO_2 + 2\,Cl_2 + 2\,C = TiCl_4 + 2\,CO.$$

➤ Réaction b)

On peut repérer que la présence de deux atomes d'oxygène à gauche nécessite d'écrire à droite 2 H_2O. On a donc maintenant 4 H à droite, ce qui conduit à écrire à gauche 2 H_2S. Disposant alors de 2 S à gauche, on doit écrire à droite 2 Ag_2S, ce qui détermine enfin l'écriture à gauche de 4 Ag :

$$4\,Ag + 2\,H_2S + O_2 = 2\,Ag_2S + 2\,H_2O.$$

• *Nombres stœchiométriques fractionnaires* :

Les nombres stœchiométriques indiquent les proportions qui existent entre les quantités de réactifs consommés et les quantités de produits formés ; ils ne sont définis qu'à un coefficient de proportionnalité près. Ils peuvent être fractionnaires car ils sont définis pour des quantités qui peuvent l'être ; celles-ci concernent en effet un très grand nombre d'entités élémentaires.

On peut donc écrire indifféremment :

$$2\ N_2O + O_2 = 4\ NO \quad \text{ou} \quad N_2O + 1/2\ O_2 = 2\ NO.$$

Mais on ne peut pas remplacer 1/2 O_2 par O.

Si la réaction met en jeu des molécules (O_2, Cl_2, etc.), il ne faut pas les remplacer dans l'équation stœchiométrique par des atomes, même en quantité équivalente. Habituellement les atomes n'existent pas à l'état libre et, de toute façon, ils correspondent à une espèce chimique différente des molécules. Le passage de Cl_2 à Cl est une véritable réaction chimique caractérisée par l'équation stœchiométrique :

$$Cl_2 = 2\ Cl.$$

Réponses. Les nombres stœchiométriques sont indiqués dans l'ordre où ils interviennent dans l'équation, ceux du premier membre et ceux du second étant séparés par le signe –.

c) 2, 5/2 – 2, 3 **f**) 2, 9 – (1), 6 **i**) 2, (1) – 2, (1)

d) 6, 3 – 5, (1) **g**) 3, 4 – 3,2, 3 **j**) 2, 3 – 2, 3

e) 3, 2 – 3, 2 **h**) (1), 3 – (1), 3 **k**) 2, 6, 10 – 6, 10, (1)

Exercice 12.2 Calcul de l'avancement de réaction

La synthèse du chlorure d'hydrogène est effectuée à partir de 0,75 mol de dihydrogène et de 1,2 mol de dichlore.

a) Quelle est la valeur maximale atteinte par l'avancement de la réaction ?

b) Quelle est la quantité de chlorure d'hydrogène formé ?

c) Quelle serait cette valeur si l'équation stœchiométrique de la réaction était écrite avec des nombres stœchiométriques égaux à la moitié des nombres stœchiométriques précédemment utilisés ?

Solution

On peut écrire l'équation stœchiométrique de la réaction proposée selon :

$$H_2(g) + Cl_2(g) = 2\ HCl(g)$$

Les quantités initiales de réactif sont : $n_I(H_2) = 0{,}75$ mol et $n_I(Cl_2) = 1{,}2$ mol

A la fin de la réaction, les quantités finales de réactifs et de produit peuvent s'exprimer en fonction de la valeur finale de l'avancement de réaction (ξ_{max}) :

$$n_F(H_2) = 0{,}75\ \text{mol} - \xi_{max} \quad n_F(Cl_2) = 1{,}2\ \text{mol} - \xi_{max} \quad n_F(HCl) = 2\ \xi_{max}$$

a) Le réactif limitant est celui qui est minoritaire c'est-à-dire celui qui est en moindre grande proportion : ici c'est le dihydrogène dont la quantité initiale est inférieure à celle du dichlore alors qu'elle devrait lui être égale (puisque leurs nombres stœchiométriques sont égaux).

Si la réaction est totale, le réactif limitant est épuisé le premier : la réaction s'arrête nécessairement (il ne reste plus que du dichlore). On peut alors écrire :

$n_F(H_2) = 0{,}75$ mol $- \xi_{max} = 0$. On en déduit : $\boldsymbol{\xi_{max} = 0{,}75}$ **mol**

b) La quantité de chlorure d'hydrogène formé est donc : $\boldsymbol{n_F(HCl)} = 2\ \xi_{max} = \mathbf{1{,}50}$ **mol**

c) Réécrivons l'équation stœchiométrique de la réaction avec des nombres stœchiométriques égaux à la moitié des précédents :

$$1/2\ H_2(g) + 1/2\ Cl_2(g) = HCl(g)$$

Les quantités finales de réactif s'écrivent alors :

$n_F(H_2) = 0{,}75\ \text{mol} - 1/2\xi'_{max} = 0 \quad n_F(Cl_2) = 1{,}2\ \text{mol} - 1/2\xi'_{max} = 0 \quad n_F(HCl) = \xi'_{max} = 0$

On a donc : ξ'_{max} = **1,50 mol**

La valeur de ξ_{max} dépend de la valeur des nombres stœchiométriques

La quantité de chlorure d'hydrogène formé s'écrit dans ces conditions :

$\boldsymbol{n_F(HCl)} = \xi'_{max} =$ **1,50 mol** ;

La mesure de la quantité de chlorure d'hydrogène formé (1,50 mol) ne dépend pas de la valeur des nombres stœchiométriques.

Exercice 12.3 Calcul des quantités transformées chimiquement

La dissolution du carbonate de calcium dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique conduit à la formation de chlorure de calcium et de dioxyde de carbone.

1) Écrire l'équation stœchiométrique de cette réaction en précisant l'état de chaque constituant.

2) Compléter le tableau suivant dans lequel sont reportées différentes expériences en calculant les valeurs des grandeurs manquantes (quantités de matière, masses, volumes) avec les unités indiquées.

Expérience	$CaCO_3$	HCl	$CaCl_2$	CO_2	H_2O
a)	1 kg	..... g	..... g	 L	..... g
b)	..... mol	..... mol	350 g	 L	..... g
c)	..... g	0,12 mol	..... mol	..... g	..... g
d)	..... mol	..... g	..... g	0,114 m^3	..... mol

Solution

L'équation stœchiométrique de la dissolution du carbonate de calcium par l'acide chlorhydrique s'écrit :

$$\mathbf{CaCO_3\,(s) + 2\,H^+\,(aq) = Ca^{2+}\,(aq) + CO_2\,(g) + H_2O\,(aq)}$$

Les ions Cl^- apportés par l'acide chlorhydrique ne figurent pas dans l'équation stœchiométrique car leur concentration dans la solution aqueuse n'est pas modifiée par la réaction chimique : on dit que les ions Cl^- sont des « ions spectateurs ».

À la fin de la réaction, les ions hydrogène ont été remplacés dans la solution par les ions Ca^{2+}.

Le calcul des quantités transformées se fait à partir de l'avancement de réaction ξ ; en effet, pour tout constituant B de la réaction, les quantités transformées sont telles que :

$$n_F(B) - n_I(B) = \gamma(B)\ \xi$$

où $\gamma(B)$ est le nombre stœchiométrique du constituant B, figurant dans l'équation stœchiométrique.

Dans le cas envisagé, où on suppose la réaction totale, il ne reste plus de réactif :

$$n_F(CaCO_3) = 0 \qquad n_F(HCl) = 0$$

Si les réactifs sont pris en proportions stœchiométriques, on peut écrire :

$$\frac{n_I(CaCO_3)}{1} = \frac{n_I(HCl)}{2}$$

Le calcul des quantités transformées ou restantes se fait à partir du tableau suivant :

$CaCO_3$ (s)	H^+ (aq)	Ca^{2+} (aq)	CO_2 (g)	H_2O (aq)
$n_I(CaCO_3)$ $n_I - \xi_F = 0$	$2n_I\ (H^+)$ $2n_I - 2\xi_F = 0$	0 ξ_F	0 ξ_F	0 ξ_F

À la fin de la réaction, les quantités des espèces formées sont égales à $\xi_F = n_I(CaCO_3)$. Le calcul des masses se fait à partir de la valeur de ξ_F et des masses molaires :

$m_F(CaCl_2) = \xi_F \times M\ (CaCl_2)$

$m_F(CO_2) = \xi_F \times M\ (CO_2)$

$m_F(H_2O) = \xi_F \times M\ (H_2O)$

Le calcul du volume CO_2 gazeux formé, rapporté aux conditions normales de température (273,15 K) et de pression (101 325 Pa), se fait aussi à partir de la valeur de ξ_F, ainsi que du volume molaire du gaz parfait rapporté aux conditions normales de température et de pression :

$$V\ (CO_2, TpN) = \xi_F \times 22{,}414\ L.mol^{-1}$$

Réponses. Les valeurs à trouver sont indiquées ci-dessous dans l'ordre où elles se présentent sur chaque ligne : **a)** 730 g, 1 110 g, 224 L, 180 g - **b)** 3,15 mol, 6,30 mol, 70,6 L, 56,7 g - **c)** 6 g, 0,06 mol, 2,64 g, 1,1g - **d)** 5,1 mol, 372 g, 566 g, 5,1 mol.

Exercice 12.4 Réactifs pris en proportions stœchiométriques

Si pour faire un trajet, une voiture consomme 40 litres de carburant,

➤ quelle masse et quel volume de dioxyde de carbone a-t-elle produits ?

➤ quelle masse et quel volume de dioxygène a-t-elle consommés ?

➤ quel volume d'air a été admis dans son moteur ?

Bien que les carburants soient des mélanges, on admettra qu'il s'agit d'un hydrocarbure C_8H_{18}, dont la masse volumique est 0,7 $kg.L^{-1}$, et que la réaction de combustion dans le moteur donne exclusivement CO_2 et H_2O.

Solution

La première chose à faire est évidemment d'écrire l'équation stœchiométrique de la combustion. Le volume du carburant consommé n'est pas une donnée directement utilisable, mais la connaissance de sa masse volumique permet de déterminer la masse correspondante, qu'il est préférable de convertir ensuite en quantité de matière. La proportionnalité des quantités effectivement mises en jeu dans la réaction réelle (réactifs et produits) à celles qui figurent dans l'équation donne les réponses cherchées. Toutefois, pour le volume d'air, il faut se souvenir que l'air est un mélange de dioxygène et de diazote, de sorte que pour disposer d'un certain volume de dioxygène il faut prélever un volume d'air plus grand.

Les réponses peuvent être faites à partir du tableau suivant construit en utilisant l'avancement de réaction (ξ_F à la fin de la réaction).

Équation stœchiométrique	C_8H_{18} +	$25/2\ O_2$ =	$8\ CO_2$ +	$9\ H_2O$
Quantités initiales	n_I	$25/2\ n_I$	0	0
Quantités présentes après la réaction	$n_I - \xi_F = 0$	$25/2\ (n_I - \xi_F) = 0$	$8\ \xi_F$	$9\ \xi_F$

On peut ensuite faire les calculs suivants :

➤ masse de carburant consommée : 40 L × 0,7 kg.L^{-1} = 28 kg

➤ masse molaire du carburant : 8 × 12 g.mol^{-1} + 18 × 1 g.mol^{-1} = 114 g.mol^{-1}

➤ quantité de carburant consommée : 28 000 g/114 g.mol^{-1} = 246 mol

• Dioxyde de carbone produit :

➤ quantité 8 ξ_F = 8 n_I = 8 × 246 mol = 1 968 mol.

➤ masse m_F = 1 968 mol × 44 g.mol^{-1} = **86,59 kg**

➤ volume rapporté aux conditions normales de température et de pression $V_F(CO_2,TpN)$ = 1 968 mol × 22,414 L.mol^{-1} = **44,080 m^3**

• Dioxygène consommé :

➤ quantité 25/2 × 246 mol = 3 075 mol

➤ masse 3 075 mol × 32 g.mol^{-1} = **98,4 kg**

➤ volume rapporté aux conditions normales de température et de pression 3 075 mol × 22,414 L.mol^{-1} = **68,88 m^3**

• L'air ne contenant que 20 % (1/5) de dioxygène en volume, le moteur a en fait aspiré un volume d'air 5 fois plus grand, soit 68,88 m^3 × 5 = **344,4 m^3**.

Réactions de précipitation

Exercice 12.5

L'addition d'acide sulfurique dans une solution de chlorure de baryum provoque la précipitation de sulfate de baryum.
1) Écrire l'équation stœchiométrique de cette réaction.
2) Quel volume d'acide sulfurique à 0,5 mol.L^{-1} faut-il ajouter à 50 mL d'une solution de $BaCl_2$ à 0,05 mol.L^{-1} pour précipiter totalement les ions Ba^{2+} ?

Solution

1) L'équation stœchiométrique de la précipitation de sulfate de baryum par addition d'acide sulfurique à une solution de chlorure de baryum s'écrit :

$$\mathbf{Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} = Ba\ SO_4\ (s)}.$$

Les ions hydrogène et les ions chlorure restent en solution : leur concentration n'est pas changée par la réaction, ce sont donc des ions spectateurs qui ne figurent pas dans l'équation stœchiométrique.

À la fin de la réaction, les ions Ba^{2+} et SO_4^{2-} ont disparu totalement de la solution du fait de la précipitation du sulfate de baryum.

2) La quantité initiale d'ions Ba^{2+} contenus dans 50 mL d'une solution contenant 0,05 mol.L^{-1} de chlorure de baryum $BaCl_2$ est :

$$n_I(Ba^{2+}) = 50 \times 10^{-3}\,L \times 0{,}05\ mol.L^{-1} = 2{,}5.10^{-3}\,mol.$$

Il faut une quantité équivalente d'ions SO_4^{2-} pour précipiter tout le baryum :

$$n_I(SO_4^{2-}) = V_{H_2SO_4} \times 0{,}5\ mol.L^{-1} = n_I(Ba^{2+})$$

On en déduit :

$$V_{H_2SO_4} = 2{,}5.10^{-3}\ mol\ /\ 0{,}5\ mol.L^{-1} = \mathbf{5\ mL}$$

Exercice 12.6

L'addition d'acide chlorhydrique dans une solution de nitrate de plomb provoque la précipitation de chlorure de plomb.

1) Écrire l'équation stœchiométrique de cette réaction.

2) Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,2 mol.L^{-1} faut-il ajouter à 125 mL d'une solution de nitrate de plomb à 0,1 mol.L^{-1} pour précipiter totalement les ions Pb^{2+} ?

Solution

1) L'équation stœchiométrique de la précipitation du chlorure de plomb par addition d'acide chlorhydrique à une solution de nitrate de plomb s'écrit :

$$\mathbf{Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} = PbCl_2\ (s)}$$

Les ions H^+ et NO_3^- sont des ions spectateurs.

2) La précipitation totale du plomb se fait lorsque les ions Pb^{2+} et Cl^- sont en proportions stœchiométriques, soit :

$$\frac{n_I(Pb^{2+})}{1} = \frac{n_I(Cl^-)}{2}$$

Les ions Pb^{2+} se trouvent dans 125 mL d'une solution contenant 0,1 mol.L^{-1} de $Pb(NO_3)_2$. On a donc :

$$n_I(Pb^{2+}) = 0{,}125\ L \times 0{,}1\ mol.L^{-1} = 0{,}0125\ mol$$

On en déduit :

$$V_{(HCl)} = 2 \times \frac{0{,}0125\ mol}{0{,}2\ mol.L^{-1}} = \mathbf{125\ mL}$$

Réactions successives

Exercice 12.7 Préparation de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique peut se préparer à partir de la pyrite de fer naturelle FeS_2, par un procédé comportant trois étapes :

1) $4\ FeS_2 + 11\ O_2 = 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2$

2) $2\ SO_2 + O_2 = 2\ SO_3$

3) $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$
Quelle masse d'acide sulfurique peut-on fabriquer à partir d'une tonne d'un minerai contenant 78 % de pyrite, sachant que par ailleurs les gaz SO_2 et SO_3 produits par les réactions 1) et 2) ne sont récupérés qu'à 97 % ?

Solution

Percevez-vous bien la situation ? Le passage de la matière première au produit s'effectue en trois réactions successives, dont chacune (sauf la première) consomme le produit de la précédente. Deux facteurs vont réduire le rendement par rapport au minerai utilisé : la masse réelle de pyrite engagée dans la fabrication est inférieure à la masse pesée du minerai, et il se perd une partie des intermédiaires que sont SO_2 et SO_3.

Une première méthode consiste(rait) à calculer successivement, en partant d'une tonne de pyrite, les masses de SO_2, puis de SO_3 et enfin de H_2SO_4 formées. Vous pouvez essayer de le faire, ne serait-ce que pour mieux apprécier ensuite la simplicité d'une autre démarche consistant à ne considérer que le départ et l'arrivée, en établissant une correspondance directe entre la quantité du pyrite utilisée et la quantité d'acide sulfurique formé.

Le calcul des quantités transformées peut se faire en définissant les avancements ξ_1, ξ_2 et ξ_3 pour les trois réactions.

On peut alors faire le bilan pour toutes les espèces chimiques concernées.

	FeS_2	O_2	Fe_2O_3	SO_2	SO_3	H_2O	H_2SO_4
Quantités initiales	n_I	n'_I	0	0	0	n''_I	0
Quantités transformées	$-4\xi_1$	$-11\xi_1 - \xi_2$	$2\xi_1$	$8\xi_1 - 2\xi_2$	$2\xi_2 - \xi_3$	$-\xi_3$	ξ_3
Quantités présentes à la fin des réactions	0			$0{,}03 \times 8\xi_1$	$0{,}03 \times 2\xi_2$		ξ_3

Calculons la quantité de pyrite (dont la masse molaire est 120 g.mol^{-1}) contenue dans une tonne de minerai brut :

$$n_I = 1\,000 \text{ kg} \times 0{,}78 / 0{,}120 \text{ kg.mol}^{-1} = 6\,500 \text{ mol.}$$

Du fait des pertes, les réactions, ne sont pas totales : il reste 0,03 % du SO_2 produit dans la réaction 1, et 0,03 % du SO_3 produit dans la réaction 2.

On peut donc écrire :

$n(H_2SO_4) = \xi_3$

$2\,\xi_2 - \xi_3 = 0{,}03 \times 2\,\xi_2$

$8\,\xi_1 - 2\,\xi_2 = 0{,}03 \times 8\,\xi_1$

$n_I - 4\,\xi_1 = 0$

On en déduit :

$\xi_1 = n_I/4$

$2\,\xi_2 = 0{,}97 \times 8\,\xi_1 = 0{,}97 \times 2n_I$

$\xi_3 = 0{,}97 \times 2\,\xi_2 = 0{,}97^2 \times 2n_I$

La quantité d'acide sulfurique produite est :

$$n(H_2SO_4) = 0{,}97^2 \times 2 \times 6\,500 \text{ mol} = 12\,231{,}7 \text{ mol}$$

La masse d'acide sulfurique produite est :

$$n(H_2SO_4) = 12\,231{,}7 \text{ mol} \times 98 \text{ g.mol}^{-1} = \mathbf{1\,199\ kg}.$$

Exercice 12.8 Préparation de l'acide métrique

L'acide nitrique HNO_3 peut être fabriqué en oxydant l'ammoniac NH_3 par le dioxygène de l'air, vers 800 °C, par un processus en quatre étapes successives :

1) $2\,NH_3 + 5/2\,O_2 = 2\,NO + 3\,H_2O$
2) $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$
3) $2\,NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$
4) $3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$

Quelle masse d'acide nitrique peut être ainsi fabriquée à partir de 700 kg d'ammoniac, en tenant compte que le rendement de la première réaction est 96 % (celui des autres étant pratiquement 100 %).

Quel gain relatif de rendement réaliserait-on si l'on faisait en sorte que l'oxyde d'azote NO produit dans la quatrième réaction soit en permanence recyclé dans la deuxième ?

Solution

Ce problème présente une ressemblance certaine avec le précédent, mais attention : d'une part il se forme de l'acide nitrique dans la réaction 3) et dans la réaction 4), d'autre part tout l'azote initial, présent dans l'ammoniac, ne se retrouve pas sous forme d'acide nitrique ; on ne peut pas éviter qu'une partie devienne l'oxyde NO, sauf si celui-ci est continuellement recyclé.

Comme dans l'exercice précédent, le calcul des quantités transformées peut se faire en définissant les avancements ξ_1, ξ_2, ξ_3 et ξ_4 pour les quatre réactions.

Le bilan des quantités transformées est reporté dans le tableau suivant pour toutes les espèces chimiques concernées.

	NH_3	O_2	NO	H_2O	NO_2	HNO_2	HNO_3
Quantités initiales	n_I	n'_I		n''_I			
Quantités transformées	$-2\xi_1$	$-5/2\xi_1$ $-\xi_2$	$2\xi_1$ $-2\xi_2$ $+2\xi_4$	$3\xi_1$ $-\xi_3$ $+\xi_4$	$2\xi_2$ $-2\xi_3$	ξ_3 $-3\xi_4$	ξ_3 ξ_4
Quantités présentes après la réaction	$0{,}04\,n_I$				0	0	$\xi_3 + \xi_4$

La quantité d'ammoniac utilisée est :

$$0{,}96\ n_I = 0{,}96 \times 700\ \text{kg}/0{,}017\ \text{kg.mol}^{-1} = 39\ 529{,}4\ \text{mol}.$$

Si les réactions 2, 3 et 4 sont totales, on peut écrire :

$\xi_3 = 3\ \xi_4$
$2\ \xi_3 = 2\ \xi_2$
$2\ \xi_2 = 2\ \xi_1$
$2\ \xi_1 = 0{,}96\ n_I$

soit

$$n(HNO_3) = \xi_3 + \xi_4 = \frac{4}{3}\ \xi_3 = \frac{4}{3} \times \frac{0{,}96}{2}\ n_I$$

On en déduit :

$$m(HNO_3) = 63\ \text{g.mol}^{-1} \times \frac{4}{6} \times 39\ 529{,}4\ \text{mol} = \mathbf{1\ 660\ kg}.$$

Si on recycle le NO produit dans la 4e réaction, on formera une quantité supplémentaire égale à $2\ \xi_4$ soit :

$$\frac{2}{3} \times \frac{0{,}96}{2}\ n_I$$

Le gain relatif de rendement sera :

$$+\ 2/6 \times 0{,}96\ n_I / 4/6 \times 0{,}96 n_I = \mathbf{50\ \%}$$

Auparavant le rendement pour les trois dernières réactions était :

$$\frac{n(HNO_3)}{0{,}96\ n_I} = \frac{4}{3} = 66{,}6\ \%$$

En recyclant l'oxyde NO, tout l'azote sera transformé.

Exercice 12.9 Calcul de la formule moléculaire d'une espèce à partir de sa combustion

Les alcanes sont des hydrocarbures de formule générale C_nH_{2n+2} (n = 1, 2, 3, …).
La combustion de 17,4 g d'un alcane ayant fourni 27 g d'eau (et du dioxyde de carbone), peut-on en déduire sa formule moléculaire ?

Solution

On pourrait douter a priori *que cette seule information permette d'établir la formule de l'alcane. Et pourtant…*

■ *Quelle est la donnée concernant cet alcane que cette information permet de déterminer ? Connaissant la formule générale des alcanes, que suffit-il de connaître pour établir la formule de celui-ci ?*

Ce résultat expérimental permet (et ne permet que) de déterminer la masse molaire de l'alcane ; par ailleurs, si l'on peut déterminer la valeur de n, on connaîtra la formule de l'alcane.

Il n'est pas indispensable d'écrire l'équation stœchiométrique de la combustion. Tout l'hydrogène de l'alcane se retrouve dans l'eau produite par la réaction, de sorte que la combustion d'une mole de C_nH_{2n+2} donne $(n + 1)\ H_2O$, soit $(n + 1)$ 18 g d'eau. On peut écrire :

$$\frac{\text{Masse molaire } M \text{ de l'alcane}}{17{,}4\ \text{g}} = \frac{(n+1)\ 18\ \text{g.mol}^{-1}}{27\ \text{g}}$$

Les masses atomiques de C et de H étant respectivement 12 g.mol^{-1} et 1 g.mol^{-1}, la masse molaire de l'alcane, exprimée en mol.g^{-1}, est : M/g.mol^{-1} = $12\ n + (2n + 2) = 14n + 2$. En

remplaçant M par cette expression dans la relation ci-dessus, on obtient une équation en n dont la résolution donne $n = 4$. **L'alcane a pour formule C_4H_{10} (butane)**.

Formule moléculaire

Exercice 12.10

La réaction totale de 1,255 g d'aluminium avec le dioxygène O_2 donne 2,371 g d'oxyde d'aluminium Al_xO_y. Quelle est la formule de cet oxyde ?

Solution

Pour déterminer les valeurs de x et de y, il faut écrire l'équation stœchiométrique relative à la combustion de l'aluminium dans le dioxygène :

$$x\mathrm{Al(s)} + \frac{y}{2}\mathrm{O_2(g)} = \mathrm{Al}_x\mathrm{O}_y$$

Il faut ensuite calculer les proportions de Al et O_2 nécessaires pour effectuer une combustion totale en utilisant l'avancement de réaction :

$$n_o(\mathrm{Al}) - x\xi = 0$$

$$n_o(\mathrm{O_2}) - \frac{y}{2}\xi = 0$$

On en déduit
$$\frac{x}{y} = \frac{n_o(\mathrm{Al})}{2n_o(\mathrm{O_2})}.$$

$$n_o(\mathrm{Al}) = 1{,}255\ \mathrm{g} / 27\ \mathrm{g.mol^{-1}} = 0{,}46\ \mathrm{mol}$$

$$n_o(\mathrm{O_2}) = (2{,}371\ \mathrm{g} - 1{,}255\ \mathrm{g})/32\ \mathrm{g.mol^{-1}} = 0{,}35\ \mathrm{mol}$$

Il vient
$$\frac{x}{y} = \frac{0{,}46\ \mathrm{mol}}{2 \times 0{,}35\ \mathrm{mol}} = 0{,}66 = \frac{2}{3}.$$

On en déduit $x = 2$ et $y = 3$.

La formule de l'alumine est donc Al_2O_3.

Exercice 12.11

Dans une atmosphère de dichlore Cl_2 un morceau de fer de 3,42 g s'est transformé totalement en chlorure de fer (Fe_xCl_y), dont la masse est 9,93 g. Quelle est la formule de ce chlorure de fer ?

Solution **$FeCl_3$.**

Exercice 12.12

On a réuni, à propos d'un composé organique formé de carbone, d'hydrogène et d'azote, les informations suivantes :

- Un échantillon de 1,12 g, vaporisé à 80 °C, occupe un volume de 725 mL, sous une pression de 1 002,6 mbar.
- La combustion d'un échantillon de 128 mg donne 250 mg de dioxyde de carbone CO_2.

- À la suite d'un traitement qui transforme tout l'azote contenu dans le composé en diazote gazeux, appliqué à un échantillon de 1,225 g, on a recueilli sur une cuve à eau 335 mL de diazote, à 18 °C et sous une pression atmosphérique de 997,2 mbar.
Quelle est la formule moléculaire de ce composé ?

Solution

Il convient d'abord de reconnaître et organiser les informations, et de leur donner du sens en fonction de la question posée.

Vous savez [*Ex. 6.7*] que la détermination de la formule d'un composé nécessite la connaissance de sa composition massique (% en masse de chacun des éléments, qui le constituent) et aussi de sa masse molaire moléculaire *M*. Il est clair que la première information vous permettra de déterminer *M*, et que les autres concernent la détermination de la composition massique du composé, en carbone et en azote.

Mais deux remarques peuvent être faites :

- Aucune donnée n'est fournie concernant la proportion d'hydrogène dans le composé : est-ce vraiment un problème ?
- Le diazote gazeux a été recueilli sur une cuve à eau, donc au contact d'eau, et c'est en fait non du diazote pur mais un mélange de diazote et de vapeur d'eau qu'on a recueilli. Il conviendra de faire une correction pour tenir compte de la pression partielle de la vapeur d'eau (*cf.* Annexe H).

➤ Détermination de la masse molaire M

En admettant que la vapeur organique se comporte comme un gaz parfait, on peut écrire :

$$n = \frac{pV}{RT} \quad \text{avec} \quad n = \frac{m}{M}$$

Il vient :

$$n = \frac{100\,260 \text{ Pa} \times 725.10^{-6}\text{m}^3}{8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 353 \text{ K}} = \frac{1{,}12 \text{ g}}{M}$$

soit :

$$M = 45{,}2 \text{ g.mol}^{-1}$$

➤ Composition centésimale

250 mg de CO_2, soit 0,250 g / 44 g.mol^{-1} = 5,7.10^{-3} mol, contiennent 12 g.mol^{-1} × 5,7.10^{-3} mol = 6,8.10^{-2} g de carbone ; rapportée à la masse de l'échantillon, cette masse représente une proportion massique de 6,8.10^{-2} g / 0,128 g = 0,53 (53 %).

Le diazote se trouve sous une pression réelle (pression partielle) égale à la pression atmosphérique du moment diminuée de la pression de vapeur de l'eau. Celle-ci, à 18 °C, vaut 20,7 mbar (*cf.* Annexe H), de sorte que la pression partielle *p* du diazote est 997,2 mbar – 20,7 mbar = 976,5 mbar. La quantité molaire de diazote obtenue est donc :

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{9{,}76.10^4 \text{ Pa} \times 3{,}35.10^{-4}\text{m}^3}{8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 291 \text{ K}} = 1{,}35.10^{-2}\text{mol}$$

Il y correspond une masse d'azote (élément N) égale à 28 g.mol^{-1} × 1,35.10^{-2} mol = 0,38 g soit 31 % de la masse de l'échantillon.

On ne dispose d'aucune donnée concernant l'hydrogène, mais le % de H contenu dans le composé peut être déterminé par différence :

$$100\, w(\text{H}) = 100\ \% - 100\, w(\text{C}) - 100\, w(\text{N}) = 100\ \% - 53\ \% - 39\ \% = 16\ \%.$$

Nous connaissons maintenant les masses de C, H et N contenues dans 100 g du composé et il est facile d'en déduire les masses de ces trois éléments contenues dans une mole (c'est-à-dire une masse de 45,2 g) :

m(C) : 23,9 g m(H) : 7,2 g m(N) : 14,0 g.

La comparaison de ces masses avec les masses molaires atomiques respectives des trois éléments (C : 12 g.mol^{-1} ; H :1 g.mol^{-1} ; N : 14 g.mol^{-1}) permet d'établir sans difficulté la formule, chacun des coefficients trouvés étant arrondi à l'entier le plus proche : $\mathbf{C_2H_7N}$.

Proportions non stœchiométriques

Exercice 12.13

Si pour réaliser une réaction, on met en présence les réactifs dans des proportions non stœchiométriques.

A) La réaction ne peut pas avoir lieu.

B) La réaction a lieu, mais les produits attendus se forment dans une proportion différente de celle qu'indique l'équation stœchiométrique.

C) La réaction a lieu, mais l'un des réactifs n'est pas entièrement consommé.

D) La réaction donne des produits différents de ceux qu'indique l'équation stœchiométrique.

Laquelle de ces propositions est exacte ?

Solution

➤ *Vous pensez que la proposition A est exacte ?*

Pour quelle raison n'aurait-elle pas lieu ? Si deux corps susceptibles de réagir ensemble sont mis en présence, dans les conditions requises (états physique, température, etc.) ils réagissent, et même rien ne peut les en empêcher !

➤ *Vous pensez que la proposition B est exacte ?*

Vous êtes dans l'erreur, sur un point fondamental, et il importe que vous le compreniez bien. Une réaction résulte d'une interaction entre deux molécules ; son déroulement et son résultat dépendent de la structure de ces molécules. Celles qui les entourent n'ont (au moins en première approximation) aucune part à la réaction et, en particulier, la proportion relative des molécules de réactifs qui n'ont pas encore réagi n'a aucune influence sur le processus réactionnel proprement dit, et ne peut modifier le résultat.

➤ *Vous pensez que la proposition C est exacte ?*

Vous avez vu juste. C'est là, en effet, la seule conséquence de ne pas se conformer aux proportions stœchiométriques indiquées par l'équation.

➤ *Vous pensez que la proposition D est exacte ?*

Cela peut arriver, mais alors c'est une autre réaction qui se produit, en devenant prioritaire sur celle qu'on voulait réaliser ; c'est loin d'être général.

Exercice 12.14

Quelle masse du composé $PtCl_6K_4$ peut-on préparer à partir de 1 g de chacun des trois corps simples Pt, Cl_2 et K ?

Solution

L'équation stœchiométrique de la formation du composé $PtCl_6K_4$ s'écrit :

$$Pt + 3\ Cl_2 + 4\ K = PtCl_6K_4$$

Il est évident que les trois quantités dont on dispose ne réalisent pas les proportions stœchiométriques requises pour former ce composé, car il est clair qu'il ne contient pas des masses égales des trois corps simples. Il s'agit donc de déterminer quel est le réactif limitant, en défaut par rapport aux deux autres, puisque c'est lui qui déterminera la quantité du composé qu'on pourra obtenir. Pour cela, il est indiqué de raisonner sur les quantités de matière.

1 g de platine Pt ($5{,}1.10^{-3}$ mol) peut donner $5{,}1.10^{-3}$ mol du composé.

1 g de dichlore Cl_2 ($1{,}4.10^{-2}$ mol de molécules et $2{,}8.10^{-2}$ mol d'atomes) peut donner $2{,}8.10^{-2}$ mol : 6 = $4{,}7.10^{-3}$ mol du composé.

1 g de potassium K ($2{,}6.10^{-2}$ mol) peut donner $2{,}6.10^{-2}$ mol / 4 = $6{,}5.10^{-3}$ mol du composé.

Le réactif limitant est donc Cl_2, on obtient $4{,}7.10^{-3}$ mol du composé (et il restera du platine et du potassium qui ne réagiront pas) ; sa masse molaire étant 564 $g.mol^{-1}$, la masse obtenue sera 564 $g.mol^{-1} \times 4{,}7.10^{-3}$ mol = **2,65 g**.

Exercice 12.15

Lorsqu'on mélange une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$ et une solution de chromate de potassium K_2CrO_4, on obtient un précipité rouge de chromate d'argent Ag_2CrO_4.

a) Quelle est la masse du précipité obtenu en mélangeant 125 mL de nitrate d'argent à 35,0 $g.L^{-1}$ et 105 mL de chromate de potassium à 18,0 $g.L^{-1}$?

b) Quel volume minimal de cette solution de chromate faudrait-il ajouter à 125 mL de la solution de nitrate d'argent pour précipiter totalement les ions Ag^+ ?

Solution

Deux choses sont à faire en priorité dans un problème de ce genre : 1) écrire l'équation stœchiométrique, 2) traduire les volumes de solutions en masse du soluté qu'ils contiennent, puis celle-ci en quantité de matière. On peut alors voir si les quantités utilisées sont dans le rapport stœchiométrique, ou si l'un des réactifs est en défaut par rapport à l'autre ; dans ce cas, ce sera le réactif limitant et c'est sur lui qu'il faudra baser les calculs.

Équation stœchiométrique : $2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) = Ag_2CrO_4(s)$

a) 125 mL de la solution de $AgNO_3$ (M = 170 $g.mol^{-1}$) contiennent 35 $g.L^{-1} \times 0{,}125$ L = 4,37 g, correspondant à 4,37 g / 170 $g.mol^{-1}$ = $2{,}57.10^{-2}$ mol.

105 mL de la solution de K_2CrO_4 (M = 194 $g.mol^{-1}$) contiennent 18 $g.L^{-1} \times 0{,}105$ L = 1,89 g, correspondant à 1,89 g / 194 $g.mol^{-1}$ = $9{,}74.10^{-3}$ mol. La stœchiométrie de la réaction exigerait

$2{,}57.10^{-2}$ mol / 2 = $1{,}28.10^{-2}$ mol ; le chromate est donc en défaut, et il ne peut se former plus de $9{,}74.10^{-3}$ mol de chromate d'argent (M = 332 g.mol^{-1}), soit 332 g.mol^{-1} × $9{,}74.10^{-3}$ mol = **3,23 g**.

b) La quantité minimale de chromate ($1{,}28.10^{-2}$ mol) correspond à 2,48 g, soit 138 mL de solution à 18,0 g.L^{-1}.

Exercice 12.16

Si on mélange une solution de fluorure de potassium KF et une solution de chlorure de calcium $CaCl_2$, il se forme un précipité de fluorure de calcium CaF_2. L'équation stœchiométrique de la réaction s'écrit :

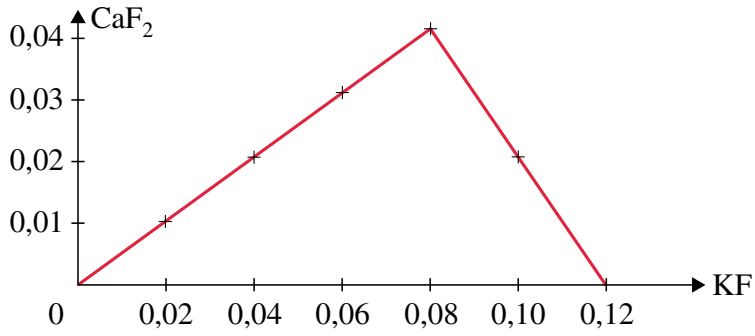
$$2\ KF + CaCl_2 = 2\ KCl + CaF_2.$$

On réalise une série d'expériences en mélangeant des volumes variables des deux solutions, mais en faisant en sorte que la quantité totale des deux réactifs soit toujours égale à 0,12 mole, selon le tableau suivant :

N° de l'expérience	1	2	3	4	5
Quantité de KF/mol	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
Quantité de $CaCl_2$/mol	0,10	0,08	0,06	0,04	0,02

Tracez un graphe en portant pour chaque expérience, en abscisse la quantité de KF utilisée et en ordonnée celle de CaF_2 formée (qui pourrait être déterminée expérimentalement par filtration et pesée). Interprétez ce graphe.

Solution



Ce graphe visualise le rôle du réactif limitant : seule l'expérience n° 4 est faite dans les conditions stœchiométriques ; dans les expériences n°s 1, 2 et 3 KF est en défaut et limite la quantité de CaF_2 formée, et dans l'expérience n° 5 c'est $CaCl_2$ qui joue ce rôle. Bien entendu lorsque l'un des réactifs est absent, il ne peut pas se former de CaF_2.

Réactions en phase gazeuse

Exercice 12.17

On réalise la réaction :

$$CH_4\ (g) + 2\ H_2O\ (g) = CO_2\ (g) + 4\ H_2(g).$$

avec 100 moles de méthane et 500 moles d'eau.

a) Lequel des deux réactifs sera-t-il épuisé le premier ? Combien restera-t-il alors de l'autre et combien se sera-t-il formé de chacun des deux produits ?
b) Par quel facteur le volume initial aura-t-il été multiplié (on suppose que la pression et la température n'ont pas varié)
c) Pendant le déroulement de la réaction, au moment où il s'est déjà formé 30 moles de CO_2, combien reste-t-il de chaque réactif et combien s'est-il formé de dihydrogène ?
N.B. De telles questions se posent souvent en thermodynamique (équilibres) et il est important de vous familiariser avec les raisonnements qu'elles impliquent.

Solution

Il est commode d'utiliser l'avancement de réaction en construisant le tableau suivant :

	CH_4 (g) +	$2\ H_2O$ (g) =	CO_2(g) +	$4\ H_2$(g)	n'_{tot}(g)
Quantités initiales	100 mol	500 mol	0	0	600 mol
Quantités présentes après la réaction	100 mol – ξ_{max} = 0	500 mol – $2\xi_{max}$ = 300 mol	ξ_{max} 100 mol	$4\xi_{max}$ 400 mol	600 mol + $2\xi_{max}$ = 800 mol

a) L'avancement maximal de réaction correspond à la consommation complète du méthane :

$$100\ \text{mol} - \xi_{max} = 0 \quad \text{soit} \quad \xi_{max} = 100\ \text{mol}$$

Le méthane sera épuisé le premier ; il restera alors une quantité d'eau égale à :

$$n(H_2O) = 500\ \text{mol} - 2 \times 100\ \text{mol} = 300\ \text{mol}$$

Les quantités formées seront :

$\boldsymbol{n(CO_2) = 100\ \text{mol}}$

$\boldsymbol{n(H_2) = 4 \times 100\ \text{mol} = 400\ \text{mol}}$

b) La quantité finale de gaz est :

$$n_{tot} = 100\ \text{mol} - \xi_{max} + 500\ \text{mol} - 2\ \xi_{max} + \xi_{max} + 4\ \xi_{max}$$

soit :

$$n_{tot} = n_I + 2\ \xi_{max}$$

Si la pression et la température n'ont pas varié, le volume molaire V_m ne varie pas, on peut écrire :

$$V_m = \frac{V_I}{n_I} = \frac{V_F}{n_F}$$

soit :

$$\frac{V_F}{V_I} = \frac{800\ \text{mol}}{600\ \text{mol}} = \frac{4}{3}$$

Le volume occupé par le gaz augmente de 33 % par rapport au volume initial.

c) Lorsqu'il s'est formé 30 mol de CO_2, $\xi = 30$ mol.

Les quantités présentes dans le réacteur se calculent facilement :

$n(CH_4) = 100\ \text{mol} - 30\ \text{mol} = \mathbf{70\ mol}$

$n(H_2O) = 500\ \text{mol} - 60\ \text{mol} = \mathbf{440\ mol}$

$n(H_2) = 4 \times 30\ \text{mol} = \mathbf{120\ mol}$

Exercice 12.18

Dans un autoclave (réacteur en acier pouvant résister à des pressions internes élevées) dont le volume est 5 litres, se trouve un mélange de méthane CH_4 et d'éthylène C_2H_4 sous une pression de 15 bars, à 20 °C.
On y introduit en outre du dihydrogène H_2, jusqu'à ce que le pression dans le réacteur soit égale à 30 bars. Le réacteur contient aussi le catalyseur nécessaire (de volume négligeable) pour que la réaction d'hydrogénation de l'éthylène en éthane

$$(C_2H_4(g) + H_2(g) = C_2H_6(g))$$

ait lieu ; on observe que la pression baisse jusqu'à 20 bars puis reste stable.
Quelle était la composition (% en volume et en masse) du mélange gazeux avant l'addition de H_2 et quelle est celle du mélange final après l'achèvement de la réaction ?

Solution

Une lecture attentive de l'énoncé suggère deux remarques :

- Les données concernant l'état initial permettraient de calculer la quantité totale (méthane + éthylène), mais pas celle de chaque gaz.
- On introduit du dihydrogène jusqu'à doubler la pression initiale ; on en ajoute donc une quantité égale à la quantité initiale totale (calculable), et par conséquent supérieure à celle de l'éthylène. On peut donc prévoir que le mélange final contient : le méthane initial + une quantité d'éthane égale à celle de l'éthylène initial, qui a été hydrogéné en totalité + un reste de dihydrogène non consommé.
- Quantité initiale totale n_1 (méthane + éthylène) :

  $V = 5\ \text{L} = 5.10^{-3}\ \text{m}^3$ $\quad p_1 = 15\ \text{bars} = 1{,}5.10^6\ \text{Pa}$ $\quad T = 273\ \text{K} + 20\ \text{K} = 293\ \text{K}$

  $$n_1 = p_1\, V/RT = 3\ \text{mol.}$$
- Quantité de dihydrogène introduite : 3 mol.
- Quantité finale totale n_2 (méthane + éthane + dihydrogène) :

  V et T inchangés $\quad p_2 = 20\ \text{bars} = 2{,}0.10^6\ \text{Pa}$

  $$n_2 = p_2 V/RT = 4\ \text{mol.}$$

Nous utiliserons l'avancement de réaction et le tableau suivant pour calculer les différentes quantités.

	C_2H_4 (g)	+	H_2 (g)	=	C_2H_6 (g)	n_{tot}
Quantités initiales	$n_o(C_2H_4)$		$n'_o(H_2)$			$n_o(C_2H_4) + n'_o(H_2)$
Quantités finales	$n_o - \xi$		$n'_o - \xi$		ξ	$n_o(C_2H_4) + n'_o(H_2) - \xi$

À partir des données, on peut écrire :

$$n_o(CH_4) + n_o(C_2H_4) + n'_o(H_2) = 3\ \text{mol} + 3\ \text{mol} = 6\ \text{mol}$$

$$n_o(CH_4) + n_o(C_2H_4) + n'_o(H_2) - \xi = 4\ \text{mol.}$$

On en déduit : $\quad \xi = 2\ \text{mol.}$

L'éthylène a été complètement consommé, soit :

$$n_o(C_2H_4) = \xi = 2 \text{ mol}$$

il vient : $$n_o(CH_4) = n_1 - n_o(C_2H_4) = 1 \text{ mol.}$$

➤ Composition du mélange initial

- Pourcentages en volume = pourcentages molaires

$$100\ y(CH_4) = 100 \times \frac{1 \text{ mol}}{3 \text{ mol}} = \mathbf{33{,}3\ \%}$$

$$100\ y(C_2H_4) = 100\ \% - 33{,}3\ \% = \mathbf{66{,}6\ \%}$$

- Pourcentages massiques :

$$100\ w(CH_4) = \frac{16 \text{ g.mol}^{-1} \times 100}{16 \text{ g.mol}^{-1} + 2 \times 28 \text{ g.mol}^{-1}} = \mathbf{22{,}2\ \%}$$

$$100\ w(C_2H_4) = 100\ \% - 22{,}2\ \% = \mathbf{77{,}8\ \%}$$

➤ Composition du mélange final

Le mélange final contient 1 mol de méthane, 2 mol d'éthane et (3 mol – 2 mol) = 1 mol de dihydrogène.

On a donc :

- Pourcentages en volume = pourcentages molaires :

$$100\ y(CH_4) = 100 \times \frac{1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} = \mathbf{25\ \%}$$

$$100\ y(C_2H_6) = 100 \times \frac{2 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} = \mathbf{50\ \%}$$

$$100\ y(H_2) = 100 \times \frac{1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} = \mathbf{25\ \%}$$

- Pourcentages massiques :

$$100\ w(CH_4) = 100 \times \frac{16 \text{ g.mol}^{-1}}{16 \text{ g.mol}^{-1} + 2 \times 30 \text{ g.mol}^{-1} + 2 \text{ g.mol}^{-1}} = \mathbf{20{,}5\ \%}$$

$$100\ w(C_2H_6) = 100 \times \frac{2 \times 30 \text{ g.mol}^{-1}}{78 \text{ g.mol}^{-1}} = \mathbf{76{,}9\ \%}$$

$$100\ w(H_2) = 100 \times \frac{2 \text{ g.mol}^{-1}}{78 \text{ g.mol}^{-1}} = \mathbf{2{,}6\ \%}$$

Exercice 12.19

Un composé A se dissocie sous l'action de la chaleur ; l'équation stœchiométrique de la réaction s'écrit :

$$2A\ (g) = 2\ B\ (g) + C\ (g).$$

et la fraction dissociée de A est une fonction croissante de la température.

On place 0,1 mol de A dans un réacteur de 1,5 litre où l'on a préalablement fait le vide, à 20 °C, puis on chauffe le réacteur. À 250 °C la pression dans le réacteur atteint 3,34 bars.

a) Montrez que cette observation prouve l'existence d'une réaction.

b) Quelle est à 250 °C, la fraction (en %) de A qui s'est décomposée ?

c) Quelles sont les pressions partielles des constituants du mélange gazeux qui se trouve dans le réacteur à cette température ?

d) À 800 °C la décomposition de A est totale. Quelle est alors la pression dans le réacteur ?

e) Quelle serait la pression dans le réacteur à 1 000 °C ?

Solution

La pression dans le réacteur est ici le seul témoin de ce qui s'y produit lorsque la température augmente. Elle varie pour deux raisons ; voyez-vous lesquelles ?

L'élévation de la température provoque, même en l'absence de toute réaction, une augmentation de la pression dans une enceinte close contenant un (ou des) gaz. Mais en outre la réaction produit une augmentation de la quantité de gaz contenue dans le réacteur. En effet, la décomposition de deux moles de A produit deux moles de B et une de C, soit trois moles au total (augmentation de 50 %).

Le nœud du problème consiste, selon les cas, à additionner ou à dissocier ces deux effets.

a) La preuve recherchée réside dans la comparaison de la variation de pression observée avec celle qui résulterait de la seule élévation de température (en l'absence de réaction).

b) C'est la valeur de l'augmentation effective de pression qui vous permettra d'évaluer la quantité de A dissociée, en la comparant avec celle que vous avez calculée en a).

c) Sachant quelle quantité de A s'est décomposée, il vous reste à établir un bilan complet (quantités et fractions molaires de chaque constituant du mélange).

d) Il n'y a plus de A et vous pouvez facilement déterminer les quantités de B et de C, ainsi que la quantité totale de gaz présente dans le réacteur.

e) Au delà de 800 °C, il n'est plus question de réaction. Seul l'effet de la température est à prendre en compte.

a) La pression initiale p_o ($= nRT/V$) vaut $1{,}6.10^5$ Pa.

La pression à laquelle se trouverait A (non décomposé) à 250 °C, ou 523 K, est $p = p_o$ (523 K/293 K) = $2{,}9.10^5$ Pa (ou 2,94 bars).

La valeur de la pression observée (3,34 bars) montre qu'à l'effet de l'échauffement s'est superposée une décomposition qui a augmenté la quantité de gaz.

■ *Cette décomposition est-elle partielle ou totale ?*

b) Utilisons l'avancement de réaction pour faire le bilan des quantités de gaz présentes dans le réacteur.

	2A =	2B +	C	n_{tot}
Quantités initiales	0,1 mol	0	0	0,1 mol
Quantités présentes après la réaction	0,1 mol – 2ξ	2ξ	ξ	0,1 mol + ξ
Quantités restant après la réaction totale	0	0,1 mol	0,05 mol	0,15 mol

S'il y avait une décomposition totale, on aurait :

$$p_F = \frac{0{,}15 \text{ mol}}{0{,}10 \text{ mol}} \times 2{,}94 \text{ bars} = 4{,}41 \text{ bars}.$$

Cette pression est supérieure à la valeur mesurée : la décomposition est donc partielle (il reste du composé A).

On a donc : $$\frac{(0{,}1 \text{ mol} + \xi)}{0{,}1 \text{ mol}} = \frac{3{,}34 \text{ bars}}{2{,}94 \text{ bars}}$$

On en déduit : $$0{,}1 \text{ mol} + \xi = 0{,}114 \text{ mol}$$

soit : $$\xi = 0{,}014 \text{ mol}.$$

La fraction de A décomposée à 250 °C est donc :

$$\alpha = \frac{2\,\xi}{0{,}1 \text{ mol}} = \mathbf{0{,}28}$$

c) À partir du tableau précédent et de la valeur de ξ, on peut calculer les pressions partielles des gaz présents dans le mélange.

$$p_{(A)} = \frac{0{,}1 \text{ mol} - 2 \times 0{,}014 \text{ mol}}{0{,}114 \text{ mol}} \times 3{,}34 \text{ bars} = \mathbf{2{,}11 \text{ bars}}$$

$$p_{(B)} = \frac{2 \times 0{,}014 \text{ mol}}{0{,}114 \text{ mol}} \times 3{,}34 \text{ bars} = \mathbf{0{,}82 \text{ bar}}$$

$$p_{(C)} = \frac{0{,}014 \text{ mol}}{0{,}114 \text{ mol}} \times 3{,}34 \text{ bars} = \mathbf{0{,}41 \text{ bar}}$$

d) Si la réaction est totale, il n'y a plus de A.

On a donc : $\xi_{max} = 0{,}1 \text{ mol} / 2 = 0{,}05 \text{ mol}$.

Le réacteur contient 0,15 mol de mélange. La pression dans le réacteur à 800 °C est donc :

$$p = \frac{0{,}15 \text{ mol} \times 8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 1\,073 \text{ K}}{1{,}5.10^{-3}\text{m}^3} = 8{,}9.10^5 \text{Pa}$$

soit : $$p = \mathbf{8{,}9 \text{ bars}}.$$

e) À 1 000 °C la pression dans le réacteur sera :

$$p' = 8{,}9 \text{ bars} \times \frac{1\,273 \text{ K}}{1\,073 \text{ K}} = \mathbf{10{,}5 \text{ bars}}.$$

Exercice 12.20

Dans un réacteur où l'on a préalablement fait le vide on introduit d'abord un gaz A à la pression de 1 bar puis un gaz B jusqu'à ce que le pression soit portée à 3 bars. Il s'y produit alors la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$A(g) + 3\,B(g) = C(g) + D(g).$$

En admettant que la température reste fixée à sa valeur initiale,

a) Dans quel sens la pression va-t-elle évoluer pendant la réaction ? Jusqu'à quelle valeur ? Combien vaudront alors les pressions partielles des gaz contenus dans le réacteur ?

b) Quelles seront les valeurs de la pression totale et des pressions partielles lorsque la moitié du gaz B aura réagi ?

Solution

Vous avez sans doute remarqué que la réaction s'accompagne d'une diminution de la quantité de gaz ; il est donc évident qu'au cours de la réaction la pression totale va diminuer (puisque, par ailleurs, la température reste constante).

Un raisonnement rapide et simple consisterait à dire, puisque la quantité de gaz est divisée par deux (4 moles → 2 moles), en fin de réaction la pression est également divisée par deux. Et comme il se forme des quantités égales de C et de D, on peut alors penser que chacune des deux pressions partielles est égale à la moitié de la pression totale.

■ *Que pensez-vous de ce raisonnement ?*

Il est erroné… (et vous pourriez encore essayer de trouver pourquoi).

a) Les quantités de gaz présentes dans le réacteur peuvent être calculées, en utilisant l'avancement de réaction, à partir du tableau suivant.

	A +	3 B =	C +	D	n_{tot}
Quantités initiales	n_0	$n'_0 = 2n_0$	0	0	$n_0 + n'_0 = 3n_0$
Quantités présentes lorsque la moitié de B a réagi	$n_0 - \xi_{max}/2 = 2n_0/3$	$2n_0 - 3\xi_{max}/2 = n_0$	$\xi_{max}/2 = n_0/3$	$\xi_{max}/2 = n_0/3$	$3n_0 - \xi_{max} = 7n_0/3$
Quantité finale	$n_0/3$	0	$2n_0/3$	$2n_0/3$	$5n_0/3$

On sait que :

$p_o(A) = n_o \dfrac{RT}{V} = 1$ bar $\qquad (n_o + n'_o)\dfrac{RT}{V} = 3$ bars.

On en déduit que : $p_o(B) = 2$ bars $= 2p_o(A)$ ou encore que $n'_o = 2n_o$.

Les proportions utilisées ne sont donc pas les proportions stœchiométriques ; c'est pourquoi on ne peut pas raisonner comme si tous les réactifs étaient consommés.

Le réactif limitant est celui qui est en proportion inférieure à la proportion stœchiométrique, soit le réactif B :

$$n_o(B) < 3n_o(A)$$

La quantité totale de gaz ($3n_o - \xi$) diminue lorsque la réaction avance ($\xi > 0$): il en sera de même de la pression totale.

La réaction s'arrêtera lorsque le réactif B sera épuisé :

$$n(B) = 0 = 2n_o - 3\,\xi_{max}$$

c'est-à-dire pour une valeur de l'avancement : $\xi_{max} = \dfrac{2n_0}{3}$.

À partir du tableau précédent, on peut calculer les pressions partielles de chaque gaz lorsque la réaction sera terminée.

La pression totale sera :

$$p_F = \frac{5n_o}{3} \times \frac{RT}{V} = \frac{5}{3}\,p_o(A) = \mathbf{1{,}66\ bar}$$

Les pressions partielles sont donc :

$$p(A) = \frac{n_o/3}{5n_o/3}.p_F = \mathbf{0{,}33\ bar}$$

$$p(C) = \frac{2n_o/3}{5n_o/3}.p_F = \mathbf{0{,}66\ bar} = p(D)$$

b) Lorsque la moitié du gaz A aura réagi, la pression totale sera :

$$p'_F = \frac{7n_o}{3}\frac{RT}{V} = \frac{7}{3}\,p_o(A) = \mathbf{2{,}33\ bar}$$

On aura donc :

$$p(A) = \frac{2n_o/3}{7n_o/3} \times p'_F = \mathbf{0{,}67\ bar}$$

$$p(B) = \frac{n_o}{7n_o/3} \times p'_F = \mathbf{1\ bar}$$

$$p(C) = \frac{n_o/3}{7n_o/3} \times p'_F = \mathbf{0{,}33\ bar} = p(D).$$

Exercice 12.21

On réalise la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$PH_3(g) = P(s) + 3/2\ H_2(g)$$

à volume constant et température constante, sous une pression initiale p_0.

Quelle est l'expression littérale de la pression partielle du dihydrogène en fonction de la pression initiale p_0 et de la pression totale p à chaque instant de la réaction ?

Solution

À l'instant initial, PH_3 se trouve seul, sous la pression p_0. À la fin de la réaction, H_2 est le seul gaz présent, sous une pression égale à 3/2 p_0 (puisque 1 mole de PH_3 donne 3/2 mole de H_2).

Pendant la réaction, le système est formé d'un mélange PH_3/H_2, sous une pression p, intermédiaire entre p_0 et 3/2 p_0. La pression partielle de H_2, p_{H_2}, augmente progressivement de 0 à 3/2 p_0. Par conséquent, la valeur de p_{H2}, à un instant donné dépend à la fois de celle de p_0 et de celle de p, qui traduit l'état d'avancement de la réaction. Il s'agit d'établir une relation littérale entre p_{H2}, p_0 et p.

La pression partielle du dihydrogène peut être calculée à partir de l'avancement de réaction et du tableau suivant.

	PH_3 (g)	=	P(s)	+	3/2 H_2 (g)	n_{tot} (gaz)
Quantités initiales	n_o				0	n_o
Quantités présentes à l'instant *t*	$n_o - \xi$				3/2 ξ	$n_o + \xi/2$
Quantités finales	0				3/2 ξ_{max}	3/2 ξ_{max}

La pression totale, à chaque instant, est :

$$p = \left(n_o + \frac{\xi}{2}\right)\frac{RT}{V} \quad \text{avec} \quad n_o\frac{RT}{V} = p_0$$

soit : $p = p_0 + \frac{\xi}{2}\frac{RT}{V}$. On en déduit : $\frac{\xi}{2}\frac{RT}{V} = p - p_0$.

La pression partielle de H_2 est donc :

$$p(H_2) = \frac{3}{2}\xi \times \frac{RT}{V} = \mathbf{3\,(p - p_0)}.$$

À titre de vérification, on peut s'assurer que cette expression permet de bien retrouver les conditions de début et de fin de réaction :

– au début, $p = p_0$ et on trouve $p_{H2} = 0$,

– lorsque la réaction est complète, $p = \frac{3}{2}p_0$ (*cf.* plus haut), et on trouve que $p_{H2} = 3/2\ p_0$ également, ce qui est normal puisque, à ce moment, la pression totale et la pression partielle du dihydrogène se confondent.

Exercice 12.22 Calcul des quantités de réactifs et de produits en cours de réaction

On réalise la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit : $2\ NH_3 + 5\ F_2 = N_2F_4 + 6\ HF$. On utilise 4 moles d'ammoniac et 5 moles de difluor. Exprimez les masses des quatre constituants du système en fonction de la masse de HF formée à un instant quelconque.

Déterminez les masses des trois autres constituants lorsqu'il reste 3,5 mol de difluor.

Solution

Établissez un tableau comme celui de l'exercice précédent, en utilisant l'avancement de réaction et en raisonnant sur les quantités de matière ; vous les traduirez ensuite en masses.

La quantité de HF formée est telle que :

$$n(\mathrm{HF}) = 6\,\xi \quad \text{et} \quad m(\mathrm{HF}) = 20\ \mathrm{g.mol^{-1}} \times n(\mathrm{HF})$$

➤ On en déduit :

$$m(\mathrm{NH_3}) = \left[4\ \mathrm{mol} - \frac{n(\mathrm{HF})}{3}\right] \times 17\ \mathrm{g.mol^{-1}}$$

$$m(\mathrm{F_2}) = \left[5\ \mathrm{mol} - \frac{5}{6}n(\mathrm{HF})\right] \times 38\ \mathrm{g.mol^{-1}}$$

$$m(\mathrm{N_2F_4}) = \frac{n(\mathrm{HF})}{6} \times 104\ \mathrm{g.mol^{-1}}$$

Application numérique pour $n(\mathrm{F_2}) = 3{,}5$ mol.
On a donc : 5 mol – 5 ξ = 3,5 mol
Soit ξ = 0,3 mol

➤ On en déduit :
$m(\mathrm{NH_3}) = 3{,}4\ \mathrm{mol} \times 17\ \mathrm{g.mol^{-1}} = \mathbf{57{,}8\ g}$
$m(\mathrm{F_2}) = 3{,}5\ \mathrm{mol} \times 38\ \mathrm{g.mol^{-1}} = \mathbf{133\ g}$
$m(\mathrm{N_2F_4}) = 0{,}3\ \mathrm{mol} \times 104\ \mathrm{g.mol^{-1}} = \mathbf{31{,}2\ g}$
$m(\mathrm{HF}) = 1{,}8\ \mathrm{mol} \times 20\ \mathrm{g.mol^{-1}} = \mathbf{36\ g}$

Exercice 12.23 Analyse d'un mélange de deux gaz

1) Écrire les équations stœchiométriques pour la combustion du méthane, CH_4 et de l'éthane, C_2H_4.
2) La combustion de 1,210 g d'un mélange de méthane et d'éthane a fourni 3,372 g de CO_2. Déduire de ce résultat la composition du mélange exprimée en fraction molaire puis en fraction massique.

Solution

1) L'équation stœchiométrique pour la combustion du méthane s'écrit :

(1) $\mathbf{CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O}$

et pour la combustion de l'éthane :

(2) $\mathbf{C_2H_6 + 2\,O_2 = 2\,CO_2 + 3\,H_2O}$

Appelons ξ_1 et ξ_2 les avancements de ces deux réactions.

Les quantités transformées se déduisent du tableau suivant :

	CH_4	C_2H_6	CO_2	H_2O
Quantités initiales	n_I	n'_I		
Quantités présentes après les réactions	$n_I - \xi_1 = 0$	$n'_I - \xi_2 = 0$	$\xi_1 + 2\,\xi_2$	$2\,\xi_1 + 3\,\xi_2$

Si on admet que les deux réactions sont totales, on peut écrire :

$$\xi_1 = n_I \qquad \xi_2 = n'_I$$

La masse de mélange consommée est :

$$1{,}210 \text{ g} = \xi_1 \times 16 \text{ g.mol}^{-1} + \xi_2 \times 30 \text{ g.mol}^{-1}$$

La masse de dioxyde de carbone formée est :

$$3{,}372 \text{ g} = 44 \text{ g.mol}^{-1}\,[\xi_1 + 2\,\xi_2]$$

➤ On a donc 2 équations :
$\xi_1 + 1{,}875\,\xi_2 = 0{,}0756$ mol
$\xi_1 + 2\,\xi_2 = 0{,}0766$ mol

➤ On en déduit :
$\xi_2 = 0{,}008$ mol
$\xi_1 = 0{,}606$ mol

➤ La composition du mélange est donc :

$$y(CH_4) = \frac{0{,}0606 \text{ mol}}{0{,}0606 \text{ mol} + 0{,}008 \text{ mol}} = \mathbf{0{,}88}$$

$$y(C_2H_6) = \frac{0{,}008 \text{ mol}}{0{,}0606 \text{ mol} + 0{,}008 \text{ mol}} = \mathbf{0{,}12}$$

$$w(CH_4) = \frac{0{,}0606 \text{ mol} \times 16 \text{ g.mol}^{-1}}{1{,}210 \text{ g}} = \mathbf{0{,}80}$$

$$w(C_2H_4) = \frac{0{,}008 \text{ mol} \times 30 \text{ g.mol}^{-1}}{1{,}210 \text{ g}} = \mathbf{0{,}20}$$

Remarque : Une erreur assez courante consiste à écrire une équation stœchiométrique globale de la combustion sous la forme $CH_4 + C_2H_6 + 11/2\ O_2 = 3\ CO_2 + 5\ H_2O$, et à en déduire que le méthane fournit 1/3 du dioxyde de carbone et l'éthane les 2/3. On trouve alors que le mélange contenait des quantités molaires égales. L'erreur (grave !) est de ne pas s'apercevoir qu'en écrivant cette équation globale on attribue en fait arbitrairement au mélange la composition molaire 50 %/50 %.

Dosages

Exercice 12.24 Analyse d'un alliage

On dissout dans une solution d'acide chlorhydrique 2,450 g d'un alliage de zinc et d'aluminium. Les équations stœchiométriques sont :

$Zn + 2\ HCl = ZnCl_2 + H_2$ et $2\ Al + 6\ HCl = 2\ AlCl_3 + 3\ H_2$

On recueille 2,397 litres de dihydrogène (volume mesuré à 0 °C et sous 101 325 Pa). Quelle est la composition de cet alliage, en masses et en quantités ?

Solution

$m(Al) = 1{,}715$ g	$w(Al) = \mathbf{0{,}70}$
$n(Al) = 0{,}064$ mol	$x(Al) = \mathbf{0{,}853}$
$m(Zn) = 0{,}735$g	$w(Zn) = \mathbf{0{,}30}$
$n(Zn) = 0{,}011$ mol	$x(Zn) = \mathbf{0{,}147}$.

Exercice 12.25 Dosage de dioxygène dissous

La teneur en dioxygène dissous dans une eau naturelle (lac, rivière) est une donnée écologique importante. On peut la déterminer en soumettant un échantillon d'eau aux réactions successives suivantes :

$2\ MnSO_4 + 4\ NaOH + O_2 = 2\ MnO_2(s) + 2\ Na_2SO_4 + 2\ H_2O$

$MnO_2(s) + 2\ H_2SO_4 + 2\ NaI = MnSO_4 + I_2 + Na_2SO_4 + 2\ H_2O$

$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\ NaI$

La première réaction, à laquelle participe le dioxygène dissous dans l'eau, donne un précipité de MnO_2 qui disparaît au cours de la deuxième. Celle-ci donne du diiode I_2 qui colore la solution en brun et cette coloration disparaît au cours de la troisième réaction ; l'instant où la décoloration devient totale indique la fin de la réaction (tout le diiode a réagi).

a) Doit-on utiliser une quantité exactement mesurée des réactifs intervenant dans la première, la deuxième et la troisième réaction ?

b) Le dosage du dioxygène dans un échantillon d'eau de 250 mL a nécessité 95 mL d'une solution de $Na_2S_2O_3$ à 27 $g.L^{-1}$. Quelle est la teneur en O_2 dissous dans cette eau ?

Solution

Avant de tenter de répondre, assurons-nous que vous avez bien compris le principe de ce dosage : les intermédiaires intéressants sont MnO_2, qui fait le lien entre la première et la deuxième réactions, et I_2 qui le fait entre la deuxième et la troisième, où il est mis en présence du réactif de titre connu : $Na_2S_2O_3$. Autrement dit, O_2 est dosé sous la forme de I_2, au bout de la chaîne $O_2 \rightarrow MnO_2 \rightarrow I_2$.

a) Pour la validité du dosage, il faut que tout le dioxygène soit utilisé à produire, finalement, du diiode. Pour cela, il faut que O_2 d'abord, puis MnO_2 soient entièrement consommés et le mieux, pour cela, est d'utiliser un excès des réactifs, dont il n'est pas nécessaire de connaître exactement la quantité employée. La troisième réaction constitue le dosage proprement dit : tout le diiode doit réagir, mais en utilisant la quantité juste nécessaire du réactif titré, dont on arrête l'addition dès que la décoloration est totale.

b) Un(e) novice pourrait être tenté(e) de calculer successivement, en remontant la chaîne des réactions, la quantité de I_2 produite, puis celle de MnO_2 et enfin celle de O_2. Mais il faut voir le problème plus globalement [*Ex. 12.7 et 12.8*].

Il ressort des trois équations stœchiométriques que, en définitive, à chaque mole de O_2 ayant réagi il correspond 4 moles de $Na_2S_2O_3$ utilisées.

95 mL de $Na_2S_2O_3$ (M = 158 g.mol^{-1}) à 27 g.L^{-1}, soit 27 g.L^{-1} / 158 g.mol^{-1} = 0,17 mol.L^{-1}, contiennent 0,17 mol.L^{-1} × 0,095 L = 1,61.10^{-2} mol. Il y correspond 1,61.10^{-2} mol / 4 = 4,02.10^{-3} mol de dioxygène, contenue dans 250 mL d'eau.

La concentration en dioxygène dissous dans l'eau est donc 4,02.10^{-3} mol / 0,250 L = 1,61.10^{-2} mol.L^{-1}, soit **16,1 mmol.L^{-1}.**

Exercice 12.26 Dosage d'un minerai

Pour déterminer la teneur en lanthane (La) d'un minerai, on en dissout un échantillon de 4,23 g dans l'acide nitrique. Tout le lanthane contenu dans le minerai se trouve, sous la forme d'ions La^{3+}, dans la solution obtenue, d'où il est ensuite précipité sous la forme d'iodate $La(IO_3)_3$ insoluble, par addition de 50,0 mL d'une solution d'iodate de potassium KIO_3 approximativement 0,15 M.

Le volume de la solution d'iodate utilisé a été déterminé de telle sorte que les ions IO_3^- soient certainement en excès par rapport à la quantité supposée d'ions La^{3+}, et cet excès est alors consommé par la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$IO_3^- + 5\,I^- + 6\,H^+ = 3\,I_2 + 3\,H_2O \quad \text{(a)}$$

provoquée par l'addition, en excès également, d'une solution d'iodure de potassium KI, après filtration du précipité d'iodate de lanthane.

Le diiode I_2 est enfin dosé par le thiosulfate de sodium, selon la réaction caractérisée par l'équation stœchiométrique :

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,I^- + S_4O_6^{2-} \qquad \text{(b)}$$

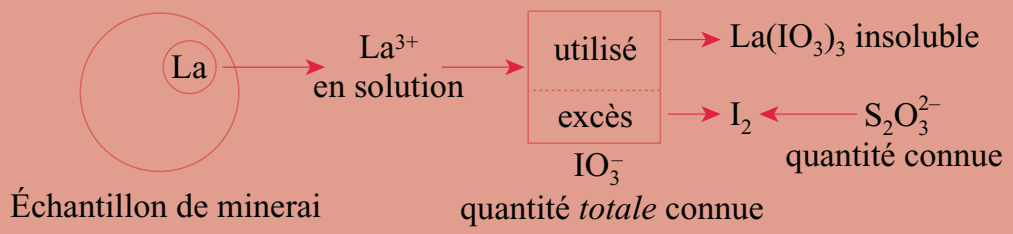
La disparition de la coloration brune due au diode nécessite 13,4 mL de thiosulfate 1,268 M.

Par ailleurs, l'étalonnage exact de la solution de KIO_3 est réalisé en appliquant successivement les deux réactions (a) et (b) à un échantillon de 40 mL : on doit alors utiliser 28 mL de la solution de thiosulfate.

Quel est le pourcentage en masse du lanthane dans le minéral ?

Solution

Schématisons la démarche de ce dosage indirect :



Le problème est de déterminer la quantité de KIO_3 (ou d'ions IO_3^-) utilisée pour précipiter le lanthane ; elle ne peut être connue que par différence entre la quantité totale ajoutée (calculable) et l'excès, celui-ci pouvant être déterminé indirectement à partir de la quantité de thiosulfate utilisée.

L'équation stœchiométrique de la réaction de précipitation est $La^{3+}(aq) + 3\ IO_3^-(aq) = La(IO_3)_3(s)$.

Le point central étant la quantité totale de KIO_3 utilisée, il est judicieux, en préalable de calculer la concentration exacte de cette solution.

1) Étalonnage de la solution de KIO_3

Il se fait à partir des deux réactions *a* et *b* pour lesquelles on notera ξ_a et ξ_b les avancements de réaction atteints lorsque ces réactions sont terminées. Faisons le bilan des espèces ayant servi au dosage dans les deux réactions.

	IO_3^-	I_2	$S_2O_3^{2-}$
Quantités versées	n'_o		n''_o
Quantités présentes à la fin de la réaction	$n'_o - \xi_a = 0$	$3\xi_a - \xi_b = 0$	$n''_o - 2\xi_b = 0$

On en déduit facilement :

$$n'_o = \xi a = \frac{\xi}{3} b = \frac{n''_o}{2 \times 3}$$

La quantité de thiosulfate versée est :

$$n''_o = 0{,}028\ \text{L} \times 1{,}268\ \text{mol.L}^{-1} = 0{,}0355\ \text{mol.}$$

La quantité de KIO_3 versée (en excès) est donc :

$$n'_o = \frac{0{,}355}{6}\ \text{mol} = 5{,}92\ \text{mmol.}$$

La concentration de la solution de KIO_3 utilisée est :

$$c(KIO_3) = \frac{5{,}92\ \text{mmol}}{0{,}040\ \text{L}} = 0{,}148\ \text{mol.L}^{-1}.$$

2) Détermination de la quantité de KIO_3 utilisée pour précipiter le lanthane

La quantité de KIO_3 utilisée est :

$$n_o = 0{,}148 \text{ mol.L}^{-1} \times 0{,}050 \text{ L} = 7{,}40 \text{ mmol.}$$

Pour doser l'excès de KIO_3, on a utilisé :

$$n''_o\,(S_2O_3^{=}) = 1{,}268 \text{ mol.L}^{-1} \times 0{,}0134 \text{ L} = 0{,}001699 \text{ mol}$$

soit 17,0 mmol de thiosulfate.

La quantité de KIO_3 en excès est donc :

$$n'_o = \frac{n''_0}{6} = \frac{17{,}0 \text{ mmol}}{6} = 2{,}83 \text{ mmol.}$$

La quantité de KIO_3 consommée pour précipiter le lanthane est égale à :

$$7{,}40 \text{ mmol} - 2{,}83 \text{ mmol} = 4{,}57 \text{ mmol.}$$

3) Détermination de la masse de lanthane

La quantité de lanthane précipitée par la quantité $n(KIO_3)$ est telle que :

$$n(KIO_3) = 3\,\xi = 3\,n(La^{3+}).$$

On a donc :

$$n(La^{3+}) = \frac{4{,}57 \text{ mol}}{3} = 1{,}52 \text{ mmol}$$

soit une masse :

$$m(La^{3+}) = 1{,}52.10^{-3} \text{ mol} \times 139 \text{ g.mol}^{-1} = 0{,}211 \text{ g.}$$

Le pourcentage massique du lanthane dans le minerai est :

$$100\,w(La^{3+}) = \frac{100 \times 0{,}211\text{g}}{4{,}23 \text{ g}} \approx \mathbf{5\ \%}.$$

Exercice 12.27 Dosage du sulfure de dihydrogène

Le sulfure de dihydrogène H_2S est un gaz toxique qui peut se trouver en petite quantité dans l'air pollué. Pour le doser, on peut faire passer bulle à bulle un certain volume d'air dans une solution d'un sel de cadmium, contenant des ions Cd^{2+}. Il se forme un précipité de sulfate de cadmium CdS ; l'équation stœchiométrique de cette réaction s'écrit :

$$Cd^{2+}(aq) + H_2S = CdS(s) + 2\,H^+(aq).$$

On réalise ensuite, avec une solution de diiode I_2 la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$CdS + I_2 = CdI_2 + S.$$

On utilise un excès d'une solution de diiode titrée, et on dose l'excès avec une solution de thiosulfate de sodium de titre également connu.

$$(I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2\,I^- + S_4O_6^{2-}).$$

À l'occasion d'un tel dosage, on a utilisé 25,86 g d'air, puis 39,8 mL d'une solution de diiode 0,01 M, et enfin 12,3 mL d'une solution 0,05 M de thiosulfate. Quel était le pourcentage massique de H_2S dans cet air ?

Solution **0,012 %** ($9{,}10.10^{-5}$ mol de H_2S, soit 3,10 mg).

Exercice 12.28 Dosage d'un insecticide

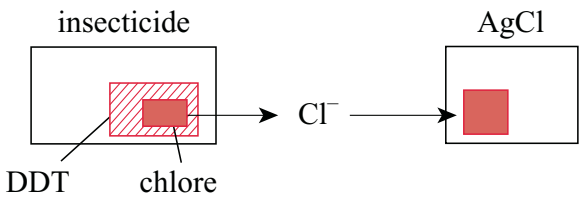
Un insecticide à base de DDT (dont la formule brute est $C_{14}H_9Cl_5$) est annoncé en contenir 1 %. Afin de vérifier s'il contient la quantité prévue de produit actif, il est soumis à une expertise pour laquelle on procède ainsi : un échantillon d'insecticide de 0,73 g est traité de façon à minéraliser le chlore du DDT, c'est-à-dire à le transformer entièrement en ions Cl^-. En présence de nitrate d'argent $AgNO_3$ en excès, ces ions sont intégralement inclus dans un précipité de chlorure d'argent AgCl, qu'on filtre, sèche et pèse. La masse de AgCl ainsi obtenue est 14 mg, cet insecticide est-il conforme à la composition annoncée ?

Solution

Mettons en œuvre la démarche méthodique déjà décrite.

1 **2** Représentons-nous clairement le problème : il s'agit de déterminer la teneur en DDT d'un produit, autrement dit la masse de DDT contenue dans 100 g de ce produit ; la comparaison avec la teneur annoncée est un à côté du problème. L'insecticide est un mélange contenant, entre autres, des molécules de DDT et celles-ci contiennent entre autres éléments du chlore. L'opération entreprise consiste à extraire ce chlore des molécules de DDT ; de sorte qu'il se retrouve finalement dans du chlorure d'argent, qu'on peut facilement isoler et peser. C'est donc à partir de la masse de AgCl obtenue qu'on devra remonter à la quantité de DDT dans l'échantillon.

3 Le problème peut se schématiser ainsi :



4 Le concept théorique qui est au centre du problème est celui de composé défini (ou corps pur), par opposition à un mélange. L'insecticide est un mélange de DDT et de diverses autres substances et sa composition, notamment sa teneur en DDT peut varier. Mais le DDT et le chlorure d'argent sont des corps composés, dont les compositions (% de chaque élément dans la molécule) sont strictement définies et ne peuvent varier.

5 Les étapes seront les suivantes :

a) déterminer la masse de Cl dans AgCl.

b) déterminer la masse de DDT qui contient cette masse de Cl.

c) calculer la proportion (%) de DDT dans l'échantillon.

Il faut raisonner en quantités de matière :

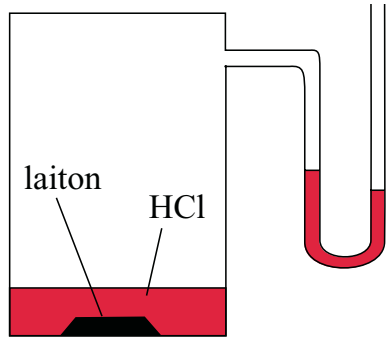
14 mg ($1{,}4.10^{-2}$ g) de AgCl de (M = 143,5 g.mol^{-1}) représentent $9{,}8.10^{-5}$ mol.

Chaque molécule de DDT contenant 5 Cl, la quantité molaire de DDT qui a fourni cette quantité de Cl est $9{,}8.10^{-5}$ mol / 5 = $2{,}0.10^{-5}$ mol. La masse molaire du DDT étant 354,5 g.mol^{-1}, l'échantillon en contenait $2{,}0.10^{-5}$ mol × 354,5 g.mol^{-1} = $7{,}1.10^{-3}$g représentant une fraction de l'échantillon égale à $7{,}1.10^{-3}$ g / 0,73 g = $9{,}7.10^{-3}$ soit un pourcentage de 0,97 %.

Réactions hétérogènes produisant un gaz

Exercice 12.29

Dans un réacteur dont le volume intérieur est 1,7 litre on introduit 3,82 g d'un alliage de zinc et de cuivre (laiton), puis 120 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1}. Aussitôt après le réacteur est fermé hermétiquement et mis en relation avec un manomètre à mercure (*cf.* schéma). La température ambiante est 18 °C.



L'acide chlorhydrique attaque seulement le zinc ; l'équation stœchiométrique de cette réaction s'écrit :

$$Zn(s) + 2H^+(aq) = Zn^{2+}(aq) + H_2(g).$$

On observe que la pression dans le réacteur augmente, puis se stabilise. Après retour à la température initiale (la réaction produit un échauffement) la dénivellation entre les deux branches du manomètre est 20 cm.

Peut-on en déduire la composition de l'alliage (% en masse de Zn et Cu) ?

Solution

■ *Quelques questions pour vous aider à mieux saisir le problème dans sa réalité physique (avant tout essai de calcul !) :*

– A priori, *en quoi la composition de l'alliage et la pression finale dans le réacteur ont-elles un rapport ?*

– *Qu'y a-t-il, au départ, dans la phase gazeuse, à l'intérieur du réacteur ? Qu'y a-t-il à la fin de la réaction ? À quoi correspond la différence entre les pressions initiale et finale ? Connaît-on ces deux pressions ?*

L'idée directrice est que la quantité de dihydrogène H_2, produite est indicative de la quantité de zinc présente dans l'échantillon d'alliage, et qu'elle peut être déduite de l'augmentation de pression observée.

Au départ, la phase gazeuse du réacteur contient de l'air et de la vapeur d'eau, sous une pression totale p_o égale à la pression atmosphérique du moment (inconnue). Après la réaction, elle contient toujours la même quantité d'air et de vapeur d'eau, plus le dihydrogène produit, sous une pression totale p_{tot} également inconnue mais qu'on sait égale à p_o + 20 cm de mercure.

Puisque seule la quantité de H_2 a varié, la modification de la pression est entièrement attribuable à cette variation. Ces 20 cm de mercure représentent la pression partielle p de H_2 dans le réacteur, et c'est la seule donnée nécessaire.

Il s'agit en somme, tout simplement, de déterminer la quantité n de H_2 par la relation $pV = nRT$, mais les données concernant p et V ne sont pas directement utilisables.

- *Pression* : 76 cm de mercure équivalent à 101 325 Pa ; 20 cm de mercure représentent 20 cm/76 cm × 101 325 Pa = 2,666.10^4 Pa.

- *Volume* : le volume de la phase gazeuse dans le réacteur n'est pas 1,7 L mais 1,7 L – 0,12 L = 1,58 L = $1.58.10^{-3}$ m^3. En effet la solution aqueuse occupe 0,12 L et on ne peut que supposer que ce volume ne varie pas du fait de la réaction. En toute rigueur, il faudrait tenir compte aussi du volume de l'alliage, ainsi que de l'accroissement du volume dû à la descente du mercure dans la branche du manomètre relié au réacteur. Mais ces corrections sont négligeables devant la précision des données.

La quantité de dihydrogène produite est donc :

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{2{,}666.10^4 \text{ Pa} \times 1{,}58.10^{-3}\text{m}^3}{8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 291 \text{ K}} = 1{,}74.10^{-2} \text{ mol}$$

Comme 1 mole de zinc donne 1 mole de dihydrogène, l'échantillon d'alliage contenait $1{,}74.10^{-2}$ mol de zinc (M = 65,4 $g.mol^{-1}$). Il y correspond $1{,}74.10^{-2}$ mol × 65,4 $g.mol^{-1}$ = 1,14 g, et la proportion de zinc dans l'alliage est 1,14 g / 3,82 g = 0,30 (**30 %**). Par différence, la proportion de cuivre est 100 % – 30 % = **70 %**.

■ *L'énoncé contient la concentration de la solution acide. Est-ce une information inutile (parasite), ou une donnée à laquelle on peut donner un sens ?*

Pour que la méthode d'analyse utilisée ici soit valable, il faut être certain qu'on a introduit une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour dissoudre tout le zinc de l'échantillon. Comment en être sûr ?

Il faut faire l'hypothèse que l'alliage puisse être constitué presque uniquement de zinc, et calculer la quantité d'acide nécessaire pour dissoudre la totalité de ce zinc. Si l'échantillon était constitué de zinc pur, il en contiendrait 3,82 g / 65,4 $g.mol^{-1}$ = $5{,}84.10^{-2}$ mol, et la quantité d'acide nécessaire pour le dissoudre serait $5{,}84.10^{-2}$ mol × 2 = $1{,}17.10^{-1}$ mol. Cette quantité est contenue dans 117 mL d'une solution à 1$mol.L^{-1}$, de sorte que les 120 mL utilisés seraient, même en ce cas, suffisants.

Exercice 12.30

On réalise la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$CaCO_3(s) + 2\,H^+(aq) = Ca^{2+}(aq) + CO_2(g)$$

avec 15 g de carbonate de calcium et 150 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 2 $mol.L^{-1}$. On utilise pour cela un réacteur dont le volume à vide est 1,75 L initialement plein d'air à la pression atmosphérique du moment, 980 millibars. Ce réacteur est équipé d'une soupape réglée pour s'ouvrir si la pression intérieure dépasse de 2 bars la pression extérieure. La température est maintenue égale à 22 °C.

Décrivez ce qui va se passer, avec autant de précision que possible, qualitativement et quantitativement.

Solution

La première question à se poser est évidemment de savoir si la soupape va s'ouvrir (on peut se douter qu'elle doit s'ouvrir, sinon le problème n'aurait pas beaucoup d'intérêt…, mais encore faut-il le vérifier).

Supposons la réaction totale : 15 g de $CaCO_3$ (M = 100 g.mol^{-1}) représentent 0,15 mol et on obtiendrait donc 0,15 mol de CO_2, dont la pression partielle serait :

$$p_{CO_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{0{,}15 \text{ mol} \times 8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 295 \text{ K}}{(1{,}75 - 0{,}15) \cdot 10^{-3}\text{m}^3} = 2{,}3.10^5 \text{ Pa}$$

L'air contenu dans le réacteur exerce une pression partielle (constante puisque la température ne varie pas) égale à 980 millibars, soit 0,980 bar. En fin de réaction, CO_2 exercerait une pression partielle de 2,3.10^5 Pa, soit 2,3 bars. La pression totale serait donc 2,3 bars + 0,98 bars = 3,28 bars, dépassant la pression extérieure (supposée constante pendant l'expérience) de 2,3 bars. La soupape doit donc s'ouvrir avant que la réaction ne soit complète.

Mais on peut se poser d'autres questions : a) Combien de carbonate a-t-il été consommé lorsque la soupape s'ouvre ? b) Quelle est la composition du gaz qui sort du réacteur à ce moment-là ? c) La réaction sera-t-elle finalement complète ? d) Quel volume de gaz (mesuré à l'extérieur) sortira-t-il du réacteur ? e) Sa composition sera-t-elle toujours la même ?

a) La soupape s'ouvre lorsque la pression intérieure a augmenté de 2 bars (2.10^5 Pa) ; cet accroissement de pression correspondant à la pression partielle de CO_2. La quantité de CO_2 capable de produire cette pression est :

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{2{,}10^5 \text{ Pa} \times 1{,}6.10^{-3}\text{m}^3}{8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 295 \text{ K}} = 0{,}13 \text{ mol}$$

Pour produire cette quantité de CO_2, il faut consommer également 0,13 mol de carbonate, soit 0,13 mol × 100 g.mol^{-1} = **13 g de carbonate**.

b) La composition du gaz qui sort au début est celle de la phase gazeuse du réacteur, qui contient de l'air sous la pression partielle de 0,98 bar et du CO_2 sous la pression partielle de 2 bars (p_T = 2,98 bars). Les pourcentages en volume sont (inutile d'exprimer les pressions en Pa puisqu'on en fait le rapport) :

air : (0,98 bar : 2,98 bar) × 100 = **33 %** (dont diazote 26 % et dioxygène 7 %)

CO_2 : (2 bar : 2,98 bar) × 100 = **67 %**.

c) Rien ne s'oppose à ce que la consommation du carbonate soit complète, à la seule condition que la quantité d'acide chlorhydrique soit suffisante, c'est-à-dire au moins égale à 0,30 mol de HCl. En fait les quantités utilisées réalisent les proportions stœchiométriques.

d) La réaction produit 0,15 mol de CO_2 correspondant, dans les conditions extérieures actuelles (22 °C, 0,98 bar soit 9,8.10^4 Pa), à un volume $V = nRT/p$ = 3,75 L. Il s'y ajoute l'air initial : 1,6 L, de sorte que le volume total de gaz à considérer est 3,75 L + 1,6 L = 5,35 L (à 22 °C et sous 0,98 bar).

Mais il restera dans le réacteur 1,6 L de gaz sous la pression de 2 bars, ce qui équivaut à 3,3 L sous 0,98 bar. Il « sortira » donc 5,35 L – 3,3 L = 2,05 L de gaz (mélange d'air et de CO_2 de plus en plus riche en CO_2).

e) On ne peut donner qu'une réponse qualitative : au fur et à mesure que la réaction progresse, et que du gaz s'échappe, l'atmosphère du réacteur s'enrichit en CO_2, puisque le mélange air/CO_2 qui sort est remplacé par du CO_2 pur ; le gaz qui s'échappe contient donc une proportion croissante de CO_2.

Exercice 12.31 Équilibre liquide-vapeur

Dans un réacteur de 300 ml, on a introduit à 18 °C et sous une pression de 1 bar, 80 mL de méthane et 220 mL de dioxygène. On provoque par une étincelle la combustion du méthane ($CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$), puis on laisse le réacteur se refroidir jusqu'à sa température initiale.
Quelle est la pression à l'intérieur à cette température ?

Solution

Allons d'abord aussi loin que possible dans une analyse physique et qualitative de la situation. Le calcul viendra ensuite…

- La première question est de savoir ce que contient le réacteur après la réaction. Qualitativement, il contient :

– du CO_2 qui, à 18 °C, doit certainement être gazeux. En effet, CO_2 est notoirement un gaz à la température ordinaire (sa température de vaporisation normale est – 79 °C) sauf sous une pression bien supérieure à 1 bar, ce qui est exclu (voir plus loin le pronostic quant à la pression finale) ;
– de l'eau qui, à 18 °C, pourrait être soit entièrement à l'état de vapeur, soit partiellement condensée (ce sera un point à élucider) ;
– peut-être du méthane ou du dioxygène, si la composition du mélange initial ne correspondait pas à la stœchiométrie de la réaction. Cette composition du mélange initial détermine aussi les quantités de CO_2 et d'eau formées.

Il faut donc d'abord établir un bilan quantitatif complet de l'état initial et de l'état final.

- La seconde question sera de savoir dans quel état se trouve l'eau. Cela dépend à la fois de sa quantité totale, de la température et du volume. Si elle est entièrement à l'état de vapeur, sa contribution à la pression finale se déterminera par la relation $p = nRT\backslash V$; si elle est partiellement condensée, sa contribution, indépendante de sa quantité totale, sera égale à sa pression de vapeur saturante à 18 °C.
- On peut enfin faire un pronostic quant à la pression finale : la réaction ne fait pas varier la quantité de gaz (3 moles → 3 moles et l'excès éventuel de l'un des réactifs se retrouve inchangé). La pression finale est donc au plus égale à la pression initiale (1 bar), et plus faible si une partie de l'eau se condense (ce qui exclut que CO_2 puisse être partiellement liquéfié ; *cf.* plus haut).

La composition de la phase gazeuse peut-être calculée en utilisant l'avancement de réaction et le tableau suivant :

	CH_4 +	$2\,O_2$ =	CO_2 +	$2\,H_2O$	n_{tot}
Quantités initiales	n_o	n'_o	0	0	$n_o + n'_o$
Quantités présentes après la réaction complète	$n_o - \xi_{max} = 0$	$n'_o - 2\xi_{max}$	ξ_{max}	$2\xi_{max}$	$n_o + n'_o + \xi_{max} + n(H_20)$

• *Calcul des quantités initiales de réactif*

$$n_o(CH_4) = \frac{101\ 325\ \text{Pa} \times 0{,}080.10^{-3}\text{m}^3}{8{,}314\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 291\ \text{K}} = 3{,}35\ \text{mmol}$$

$$n_o(O_2) = 3{,}35\ \text{mmol} \times \frac{220\ \text{mL}}{80\ \text{mL}} = 9{,}21\ \text{mmol}.$$

Pour brûler totalement le méthane, il faut :

$2n_o(CH_4) < n_o(O_2)$

La combustion de CH_4 sera donc totale.

À la fin de la réaction, on a dans le réacteur :

$n_F(O_2) = 9{,}21\ \text{mmol} - 2 \times 3{,}35\ \text{mmol} = 2{,}51\ \text{mmol}.$

$n_F(CO_2) = 3{,}35\ \text{mmol}$

$n_F(H_2O) = 6{,}70\ \text{mmol}$

Si l'eau est à l'état gazeux, sa pression partielle serait :

$$p(H_2O) = \frac{6{,}70.10^{-3}\ \text{mol} \times 8{,}314\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 291\ \text{K}}{0{,}3 \times 10^{-3}\text{m}^3} = 54\ \text{mbar}$$

Cette pression est supérieure à la pression saturante de vapeur d'eau à 18 °C (20,3 mbar): l'eau va donc partiellement se condenser et sa pression partielle sera égale à sa pression de vapeur saturante.

La pression totale du gaz dans le réacteur est donc :

$$p_{tot} = (2{,}51\ \text{mmol} + 3{,}35\ \text{mmol})\ 10^{-3} \times \frac{RT}{V} + 20{,}3.10^{-3}\ \text{Pa}$$

$$p_{tot} = 472{,}6\ \text{mbar} + 20{,}3\ \text{mbar} \approx \mathbf{493\ mbar}.$$

CHAPITRE 13 Application des principes de la thermodynamique aux transformations chimiques

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière du chapitre 16 de la 6e édition du Cours de *Chimie physique.*

PRÉALABLES

- Notion d'avancement de réaction, équation stœchiométrique d'une réaction.
- Premier principe de la thermodynamique, énergie interne et enthalpie.
- Second principe de la thermodynamique, entropie.
- Notion d'état de référence, grandeurs thermodynamiques de référence.
- Energie de liaison, énergie de résonance, énergie réticulaire.
- Influence de la température sur l'enthalpie de réaction.

SAVOIR-FAIRE

- Calculer la chaleur échangée par un système qui se transforme chimiquement.
- Calculer les énergies, enthalpies, entropies, enthalpies libres de réaction accompagnant une réaction chimique.
- Calculer indirectement les enthalpies de réaction à partir des énergies de liaison.
- Calculer la variation d'enthalpie de réaction en fonction de la température.

Les données nécessaires se trouvent dans l'Annexe I

Exercice 13.1 Mesure directe d'une énergie de réaction par calorimétrie

La combustion de 0,8500 g de méthanol liquide (CH_3OH) est effectuée dans une bombe calorimétrique, en présence d'un excès de dioxygène, sous une pression d'une vingtaine de bars et à 25 °C. L'eau formée se trouve à l'état liquide.

La bombe est placée dans l'eau du seau contenu dans un calorimètre adiabatique passif, à 25 °C (*cf.* § 16.1.4 de la 6e édition du Cours de *Chimie Physique*). Après la combustion, la température de cette eau s'est élevée de 6,33 °C.

Dans des conditions aussi identiques que possible, on effectue la combustion de 0,9230 g d'acide benzoïque (C_6H_5COOH). La température de l'eau s'élève alors de 8,05 °C.

a) Écrire l'équation stœchiométrique de la réaction de combustion du méthanol en précisant l'état des constituants.
b) Peut-on exprimer la chaleur dégagée par la combustion à l'aide d'une fonction d'état caractéristique de la substance étudiée ?
c) Calculer la chaleur dégagée par la combustion ; celle-ci dépend-elle de la quantité de méthanol brûlée ? Discuter du signe obtenu.
d) Calculer l'énergie molaire de combustion de l'éthanol liquide à 25 °C ? Quelle serait la valeur de référence de cette énergie ?

Solution

a) Pour la combustion du méthanol liquide, supposée s'effectuer à 25 °C, l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$\mathbf{CH_3OH\ (l) + 3/2\ O_2(g) = CO_2(g) + 2\ H_2O\ (l)}$$

b) La bombe, qui est indéformable, ne permet pas d'échanger du travail avec l'extérieur. Dans ces conditions, la mesure de la chaleur permet d'accéder à la variation d'énergie due à la réaction (ici la combustion), $\Delta_c U$:

$$\Delta_c U = Q + W(=0) = Q$$

La chaleur mise en jeu par une réaction effectuée à volume constant traduit la différence d'énergie chimique (associée à l'état de liaison des atomes) entre les réactifs et les produits ; dans le cas étudié, la chaleur est libérée grâce à la réaction (la réaction est exothermique) : la différence d'énergie est négative. Pour une réaction endothermique, la différence d'énergie serait positive (énergie reçue par le système). Cette variation d'énergie,$\Delta_c U$, est appelée « énergie de combustion ».

c) *La première question est de savoir comment un calorimètre adiabatique fonctionne et comment il est possible de mesurer une chaleur de réaction avec un tel calorimètre.*

Dans un calorimètre adiabatique, on peut considérer que la plus grande partie de l'énergie chimique due à la réaction (qui ici, est exothermique) est transformée en chaleur qui augmente la température de l'eau du seau calorimétrique et de tout son contenu.

La capacité calorifique du seau calorimétrique et de son contenu (C) est mesurée par un étalonnage préalable, avec une substance connue, dans des conditions aussi identiques que possible à celles dans laquelle est effectuée la mesure. On peut écrire deux fois la relation liant l'élévation de température mesurée (ΔT) et la chaleur Q calculée (la première fois pour la mesure et la seconde fois pour l'étalonnage) :

$Q_1 = C\ \Delta T_1$ et $Q_2 = C\ \Delta T_2$

On en déduit : $Q_1 = Q_2\,(\Delta T_2 / \Delta T_1)$

La chaleur mesurée – ainsi que la variation d'énergie correspondante – dépend de la quantité de substance utilisée (n = m/M où m est la masse de substance utilisée et M sa masse molaire).

Pour une mole de substance d'acide benzoïque, dont l'énergie molaire de réaction est égale à $\Delta_c U_m = -3\,233{,}0$ kJ/mol :

$$Q_2 = (m_2/M2)\ \Delta_c U_{m,2} = (0{,}9230\ \text{g}/122\ \text{g mol}^{-1}).(-3\,233{,}0\ \text{kJ/mol}) = -24{,}46\ \text{kJ/mol}$$

La chaleur dégagée par la combustion du méthanol est donc :

$$Q_1 = (-24{,}46\ \text{kJ/mol}).(6{,}33\ \text{K}/8{,}05\ \text{K}) = \mathbf{-19{,}23\ kJ/mol}$$

La chaleur calculée est négative comme dans le cas de la combustion de l'acide benzoïque car ces deux réactions sont exothermiques.

d) $\Delta_c U_m$**(CH_3OH, l,25 °C)** = (– 19,23 kJ /mol) /(0,850 g /32 g.mol^{-1}) = **– 723,9 kJ/mol**

L'énergie molaire de combustion de référence du méthanol liquide est la valeur qui correspondrait à l'énergie obtenue si tous les constituants (réactifs et produits) étaient chacun sous la pression de référence (1 bar) et à 25 °C. En fait l'énergie d'un liquide varie très peu avec la pression et celle d'un gaz (supposé parfait) ne dépend pas de la pression. La valeur trouvée est donc pratiquement égale à l'énergie molaire de combustion de référence du méthanol, $\Delta_c U^\circ_m$ **(CH_3OH,l, 25 °C).**

Exercice 13.2 Relation enthalpie de réaction/énergie de réaction

Quelle est la chaleur échangée avec l'extérieur au cours de la réaction entre l'eau et le fer,

$$3\ Fe\ (s) + 4\ H_2O\ (l) = Fe_3O_4\ (s) + 4\ H_2\ (g)$$

effectuée à 298 K, soit à pression constante, soit à volume constant ?

(Les données nécessaires sont disponibles dans l'Annexe I).

Solution

Les tables thermodynamiques donnent des informations sur les corps, simples ou composés, non sur les réactions. Quelles sont les données que vous allez rechercher ?

Il s'agit de calculer d'abord des enthalpies de réaction et les données utiles sont les enthalpies molaires de formation de référence pour les introduire dans la réaction

$$\Delta_r H^o_m = \sum_B \nu(B)\, H^o_m(B)$$

■ *Cette donnée existe-t-elle pour chacun des quatre corps participant à la réaction ?*

Par définition, l'enthalpie molaire de formation de référence des corps simples (ici Fe et H_2) est nulle à 25 °C. La recherche se réduit donc aux enthalpies molaires de formation de référence de l'eau et de l'oxyde de fer.

On trouve $$\Delta_r H^o_m = H^o_m(Fe_3O_4, s) - 4\,[H^o_m(H_2O, l)]$$

$$\frac{\Delta_r H^o_m}{\text{kJ.mol}^{-1}} = -1\,118{,}4 - 4\,(-285{,}2)$$

$$\Delta_r H^o_m = \mathbf{22{,}4\ kJ.mol^{-1}}.$$

Il s'agit de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^o_m$, donc de la chaleur de réaction à pression constante, Q_p. La chaleur de réaction à volume constant, Q_V est égale à la variation d'énergie interne $\Delta_r U_m$ et

$$\Delta_r H^o_m = \Delta_r U^o_m + RT \sum_B \nu(B,g)$$

$\sum_B \nu(B,g)$ est la somme algébrique des nombres stœchiométriques des composés gazeux figurant dans l'équation stœchiométrique. Dans le cas présent, les réactifs ne comportent pas de gaz, mais il se forme 4 moles de dihydrogène, donc $\sum_B \nu(B,g) = +4$.

Il en résulte :

$$\Delta_r U_m^o = \Delta_r H_m^o - \sum_B \nu(B,g) = 2{,}24.10^4 \text{ J.mol}^{-1} - 4\ (8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K})$$
$$= 1{,}25.10^4 \text{ J.mol}^{-1} = \mathbf{12{,}5\ kJ.mol^{-1}}$$

Conclusion : la réaction est endothermique ; le système reçoit moins de chaleur à volume constant qu'à pression constante. Indépendamment des valeurs numériques, ce résultat est-il physiquement correct ?

À pression constante (et volume variable), la réaction produit du travail contre la pression extérieure ($\Delta_r V > 0$), mais à volume constant elle n'en produit pas. Il est donc normal que le système absorbe alors moins de chaleur, puisqu'il n'absorbe pas la chaleur équivalente au travail que produit la réaction à pression constante.

Cet exemple appelle deux commentaires :

1) La seule variation de volume prise en compte comme responsable de la production d'un travail contre la pression extérieure est celle qui est associée à la formation d'un gaz. Mais le fer et son oxyde n'ont pas la même masse volumique et le volume de la phase solide varie donc aussi. On a cependant l'habitude, lorsque le volume des gaz participant à une réaction varie, de négliger les éventuelles variations du volume des phases solide et/ou liquide, toujours extrêmement petites devant celles de la phase gazeuse.

2) Les chaleurs de réaction ainsi calculées correspondent à la réaction réalisée à 298 K, puisque les $\Delta_r H_m^o$ sont donnés, sauf indication contraire, pour cette température, or la réaction en question n'a réellement lieu qu'à température élevée, vers 1 000 °C, entre le fer et la vapeur d'eau.

Il n'y a cependant pas de contradiction, et il s'agit d'un point de définition. Une chaleur de réaction définie à 298 K est la chaleur échangée entre le système et l'extérieur si les réactifs sont pris à 298 K et les produits ramenés finalement à 298 K. Mais rien n'empêche qu'entre-temps la température varie. On dit que la réaction est monotherme.

Exercice 13.3 Constitution de table de données d'enthalpies de réaction

a) Donner la définition de l'enthalpie de réaction.

b) Nous avons vu, dans l'exercice précédent [*Ex. 13.1*] que les résultats des mesures calorimétriques de la chaleur de réaction effectuée à volume constant, pouvaient s'exprimer en terme d'énergie de réaction. Ces mesures permettent-elles de constituer des tables de données d'enthalpies de réaction ?

c) Quelle relation existe-t-il entre l'énergie de réaction et l'enthalpie de réaction ? La combustion du méthanol liquide à 25 °C, étudiée précédemment [*Ex. 13.1*], dégage-t-elle plus de chaleur lorsqu'elle est effectuée à pression constante ou à volume constant ?

d) Calculer l'enthalpie molaire de combustion de référence du méthanol liquide à 25 °C.

Solution

a) Par définition l'enthalpie de réaction mesure la chaleur, échangée avec l'extérieur, d'une réaction effectuée à pression constante : $\Delta_c H = Q_p$

b) Les résultats des mesures calorimétriques des chaleurs de réactions effectuées à volume constant s'expriment à l'aide d'une fonction d'état (l'énergie interne) dont la variation ne dépend pas

du chemin suivi. Cette variation peut donc exprimer la variation d'énergie interne correspondant à la même réaction effectuée en deux étapes dont l'une serait effectuée à pression constante.

Il est donc possible de calculer les valeurs des enthalpies de réaction à partir des valeurs d'énergie de réaction mesurées par calorimétrie.

Les réactions sont effectuées plus souvent sous la pression atmosphérique (à pression constante) que dans un réacteur fermé (à volume constant) : les données d'enthalpie de réaction sont les plus utiles

c) Par définition H = U + pV.

Si les constituants gazeux sont supposés parfaits, on peut écrire) :

$\Delta_c H = \Delta_c U + \Delta_c (pV) = \Delta_c U + RT\, \Sigma_c (n_{B,g})$

Pour la combustion du méthanol liquide effectuée de façon monotherme, dont l'équation stoechiométrique s'écrit :

$$CH_30H(liq) + 3/2\ O_2\ (g) = CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (liq)$$

La variation de quantité de substances gazeuses due à la combustion est :

$$RT\ \Sigma_c(n_B,g) = \xi\ .\ \Sigma_B \nu(B,g) = -\ 1/2\ \xi$$

L'enthalpie de combustion du méthanol liquide à 25 °C s'écrit donc :

$$\Delta_c H = \Delta_c(U + pV) = \Delta_c U - 1/2\ RT$$

et l'enthalpie molaire de combustion de référence du méthanol liquide à 25 °C :

$$\boldsymbol{\Delta_c H^\circ_m = \Delta_c(U^\circ_m + pV) = \Delta_c U^\circ_m - 1/2\ RT}$$

RT est positif. Pour une réaction exothermique, $\Delta_c U^\circ_m$ et $\Delta_c H^\circ_m$ sont négatifs. Dans le cas étudié, $|\Delta_c H^\circ_m| > |\Delta_c U^\circ_m|$

La combustion du méthanol liquide effectuée à pression constante fournit plus de chaleur qu'à volume constant.

d) $\Delta_c H^\circ_m = \Delta_c U^\circ_m - 1/2\ RT = -\ 723{,}9$ kJ/mol $-\ 1/2\ (8{,}314\ 10^{-3}$ kJ.K^{-1}.mol^{-1}).(298,15 K) = **– 725,1 kJ/mol**

Enthalpies de formation – énergies de liaison

Exercice 13.4

a) Écrire l'équation stœchiométrique de la réaction de formation du chlorure d'hydrogène HCl.

Quels nombres stœchiométriques faut-il choisir pour que l'enthalpie molaire de réaction de référence corresponde à la formation d'une mole de HCl ($\Delta_f H^o_m$ (HCl) = – 92,5 kJ.mol^{-1}) ?

b) Que représente la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$H + Cl = HCl$$

et pour laquelle $\Delta_r H^o_m$ (HCl) = – 432 kJ.mol^{-1} ?

c) Retrouver la valeur de l'enthalpie molaire de réaction de référence pour la formation du chlorure d'hydrogène à partir de chlore et de dihydrogène, connaissant leurs énergies de liaison.

D (Cl–Cl) = 243 kJ.mol^{-1}

D (H–H) = 436 kJ.mol^{-1}

D (H–Cl) = 432 kJ.mol^{-1}

Soltuion

a) La réaction de formation d'un corps composé est effectuée à partir des corps simples correspondants. On aura donc :

$$H_2\,(g) + Cl_2\,(g) = 2HCl\,(g)$$

Dans ce cas, l'enthalpie molaire de formation de HCl (pour $\xi = 1$ mol) correspondrait à la formation de $2\,\xi = 2$ mol de HCl.

Il faut donc choisir des nombres stœchiométriques égaux à la moitié des nombres précédents pour avoir $\nu(HCl) = +1$:

$$\frac{1}{2}\,H_2\,(g) + \frac{1}{2}\,Cl_2\,(g) = HCl\,(g)$$

C'est pour cette équation stœchiométrique que $\Delta_r H_m^o = -92{,}5$ kJ.mol^{-1}.

b) La réaction représentée par l'équation stœchiométrique :

$$H + Cl = HCl$$

correspond à la formation du chlorure d'hydrogène à partir d'atomes d'hydrogène et de chlore c'est-à-dire à la réaction de formation de la liaison H–Cl.

On sait que la formation d'une liaison est exothermique : cela se traduit par le fait que $\Delta_r H_m^o\,(HCl) < 0$.

c) Si les réactions sont effectuées à 25 °C, on peut, en première approximation, confondre énergie et enthalpie de liaison :

$$\Delta_r H_m(HCl) = \Delta_r U_m(HCl) - 298\ K \times 8{,}314\ JK^{-1}\ mol^{-1}.$$

Le terme RT (= 2,5 kJ.mol^{-1}) est bien négligeable devant 432 kJ.mol^{-1}.

Il en sera de même pour les énergies de liaison D (Cl–Cl) et D (H–H).

Écrivons les équations stœchiométriques correspondant à la formation de Cl_2 et de H_2 ainsi qu'à la formation de HCl :

(1)	Cl + Cl	=	Cl_2	– D (Cl–Cl)
(2)	H + H	=	H_{2-}	– D (H–H)
(3)	$Cl_2 + H_2$	=	2 HCl	$2\,\Delta_f H_m^o\,(HCl)$
	2 Cl + 2 H	=	2 HCl	– 2 D (HCl)

L'équation stœchiométrique correspondant à la formation de la liaison des atomes H et Cl dans HCl se déduit de la somme des 3 équations stœchiométriques notées 1, 2 et 3. On a donc :

$$-2\,D\,(HCl) = -D\,(Cl–Cl) - D\,(H–H) + 2\,\Delta_f H_m^o\,(HCl)$$

On en déduit :

$$\Delta_f H_m^o = \frac{1}{2}\,[-2 \times 432 + 243 + 436]\,kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^o\,(HCl) = \mathbf{-\ 92{,}5\ kJ.mol^{-1}}.$$

Exercice 13.5

On dit de l'acétylène C_2H_2 (ou H–C ≡ C–H) que c'est un composé de formation endothermique, ce qui explique sa forte tendance à se décomposer de façon exothermique violente (explosive). Selon les tables thermodynamiques, son enthalpie de formation est en effet + 227 kJ.mol^{-1}.

Mais comment un composé peut-il se former de façon endothermique, alors que toutes les enthalpies de liaison sont négatives ?

Solution

■ *La décomposition de l'acétylène en* 2 C *et* 2 H*, c'est-à-dire la rupture de toutes les liaisons qui constituent la molécule, ne peut être qu'endothermique (nécessiter de l'énergie). Mais la décomposition exothermique, explosive, est pourtant un fait d'expérience. Dans quelle direction chercher l'explication ?*

L'étude chimique de la réaction montre que cette décomposition donne du carbone solide (du noir de carbone) et non des atomes de carbone en vrac, à l'état gazeux, et des molécules de dihydrogène H_2, non des atomes H ; en d'autres termes, elle donne des corps simples C(s) et H_2 (g). D'autre part, les enthalpies de formation sont, par définition, les enthalpies des réactions par lesquelles les composés se forment à partir des corps simples.

L'équation stœchiométrique de la décomposition de l'acétylène peut se retrouver à partir de la combinaison des équations stœchiométriques relatives à la rupture et à la formation des liaisons des constituants de la réaction.

(1)	C_2H_2	=	$2\ C_g + 2\ H$	$D\ (C{\equiv}C) + 2\ D\ (C{-}H)$
(2)	$2\ C_g$	=	$2\ C_s$	$-\ 2\ \Delta_{sub}H^o_m\ (C)$
(3)	$2\ H$	=	H_2	$-\ D\ (H{-}H)$
	C_2H_2	=	$2\ C_s + H_2$	$-\ \Delta_f H^o_m$

On retrouve :

$$-\ \Delta_f H^o_m\ (C_2H_2) = D\ (C{\equiv}C) + 2\ D\ (C{-}H) - 2\ \Delta_{sub}H^o_m\ (C) - D\ (H{-}H)$$

soit :

$$-\ \frac{\Delta_f H^o_m(C_2H_2)}{\text{kJ.mol}^{-1}} = 812 + 2 \times 415 - 2 \times 717 - 436$$

$$\Delta_f H^o_m\ (C_2H_2) = 228\ \text{kJ.mol}^{-1} > 0$$

La formation de l'acétylène est endothermique.

Exercice 13.6

Calculez à 298 K, l'enthalpie de la réaction de synthèse du méthanol dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$CO\ (g) + 2\ H_2\ (g) = CH_3OH\ (l)$$

a) à partir des enthalpies de formation ;

b) à partir des énergies de liaison.

Solution

a) Utilisation des enthalpies de formation

Rappelons que l'enthalpie d'un corps simple *S* pris dans son état de référence à 25 °C est prise comme origine des enthalpies :

$$H^o_m\ (S, z, 298\ \text{K}) = 0$$

z est l'état d'agrégation le plus stable du corps S sous la pression de référence $p°$ (= 10^5 Pa) et à 25 °C.

Pour un corps composé C, pris dans l'état d'agrégation z, sous la pression de référence $p°$ à 25 °C, on écrira :

$$H_m^o(\mathrm{C}, z, 298\ \mathrm{K}) = \Delta_f H_m^o(\mathrm{C}, z, 298\ \mathrm{K})$$

où $\Delta_f H_m^o$ est l'enthalpie molaire de formation de référence du corps C dans l'état z, à 25 °C.

L'enthalpie molaire de réaction de référence, $\Delta_r H_m^o$, s'écrit à partir de l'enthalpie molaire de référence de chaque constituant B de la réaction et de leur nombre stœchiométrique ν(B) qui figure dans l'équation stœchiométrique :

$$\Delta_r H_m^o = \sum_B \nu(\mathrm{B})\ H_m^o(\mathrm{B})$$

Pour la synthèse du méthanol dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$\mathrm{CO\ (g) + 2\ H_2\ (g) = CH_3OH\ (l)}$$

On obtient :

$$\frac{\Delta_r H_m^o}{\mathrm{kJ.mol^{-1}}} = -(-110 + 0) - 239$$

$$\Delta_r H_m^o = \mathbf{-\ 129\ kJ.mol^{-1}}.$$

b) Utilisation des énergies de liaison

Nous pouvons retrouver l'équation stœchiométrique de la réaction en faisant la somme des équations stœchiométriques relatives à la formation (ou à la rupture des liaisons) pour les constituants de la réaction.

(1)	CO	=	C + O	D_m (C=O)
(2)	$2\ H_2$	=	2 (H+H)	$2\ D_m\ (H_2)$
(3)	C + O + 4 H	=	CH_3OH(g)	– D (C–O) – D (OH) – 3 D (C–H)
	$CO + 2\ H_2$	=	CH_3OH(g)	$\Delta_r H_m^o$

On trouve, en confondant énergie et enthalpie de liaison :

$$\Delta_r H_m^o = D_m(\mathrm{C{=}O}) + 2\ D\ (\mathrm{H-H}) - D\ (\mathrm{C{-}O}) - 3\ D\ (\mathrm{C{-}H}) - D\ (\mathrm{O{-}H})$$

soit :

$$\frac{\Delta_r H_m^o}{\mathrm{kJ.mol^{-1}}} = +\ 1\ 080 + 2 \times 436 - 350 - 3 \times 415 - 463$$

$$\Delta_r H_m^o = -\ 106\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}.$$

■ *Pour quelle raison trouve-t-on un écart aussi grand entre les deux résultats ? N'a-t-on pas oublié de faire intervenir une autre quantité ?*

Les énergies de liaisons sont définies en phase gazeuse, de sorte que le bilan des énergies de liaison correspond à la formation du méthanol gazeux. Or, dans le premier mode de calcul, on a utilisé, conformément à l'indication figurant dans l'équation stœchiométrique, l'enthalpie de formation du méthanol liquide. Il faut donc ajouter (algébriquement) au second résultat l'enthalpie de condensation du méthanol, égale à – 35 kJ.mol^{-1} puisque son enthalpie molaire de vaporisation est + 35 kJ.mol^{-1} (la condensation produit de la chaleur). On trouve donc :

$$\Delta_r H_m^o = -\ 106\ \mathrm{kJ.mol^{-1}} - 35\ \mathrm{kJ.mol^{-1}} = \mathbf{-\ 141\ kJ.mol^{-1}}$$

L'accord n'est pas très bon, mais l'écart est inhérent à la méthode : en utilisant les énergies de liaison on fait l'hypothèse qu'elles sont invariables et réellement additives dans une molécule, quelles que soient sa structure et sa complexité. Or ce n'est pas rigoureusement exact ; une liaison O–H par exemple n'a pas exactement la même énergie dans toutes les molécules qui en comportent une (eau, alcools, éthers, acides, etc.). La méthode des enthalpies de formation donne donc en principe des résultats plus exacts.

D'autre part, pour utiliser les énergies de liaison il faut connaître la structure des molécules concernées ; ainsi, dans l'exemple traité, il faut savoir que le monoxyde de carbone comporte une double liaison entre C et O, et que le méthanol a pour formule développée $H_3C–O–H$. L'utilisation des enthalpies de formation ne nécessite par contre aucune hypothèse sur la structure des molécules.

Exercice 13.7

Les énergies de liaison ne sont généralement pas mesurables de façon directe ; on les calcule à partir d'autres résultats pouvant être obtenus expérimentalement :

Ainsi, comment pourrait-on déterminer l'énergie de la liaison N–H, dans l'ammoniac, à partir des données suivantes :

$4\ NH_3 + 3\ O_2 = 2\ N_2 + 6\ H_2O\ (l)$ $\quad \Delta_r H^o_m = -1\ 530\ kJ.mol^{-1}$ (*)

$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O\ (l)$ $\quad \Delta_r H^o_m = -568\ kJ.mol^{-1}$ (*)

$N_2 = 2\ N$ $\quad \Delta_r H^o_m = +940\ kJ.mol^{-1}$

$H_2 = 2\ H$ $\quad \Delta_r H^o_m = +436\ kJ.mol^{-1}$

(*) L'indication « mol^{-1} » spécifie qu'il s'agit de l'enthalpie mise en jeu par l'avancement $\xi = 1$ mol de la réaction calculée avec les proportions figurant dans l'équation stœchiométrique.

Solution

L'équation stœchiométrique de la réaction d'oxydation de l'ammoniac peut se retrouver à partir de la combinaison des équations stœchiométriques relatives à la rupture et à la formation des différentes liaisons :

(1)	$4\ NH_3$	=	$4\ (N + 3\ H)$	$12\ D\ (N–H)$
(2)	$2\ (N + N)$	=	$2\ N_2$	$-2\ D\ (N{=}N)$
(3)	$6\ H_2 + 3\ O_2$	=	$6\ H_2O\ (l)$	$+3\ \Delta_f H^o_m\ (2\ H_2O, l)$
(4)	$6\ (H + H)$	=	$6\ H_2$	$-6\ D\ (H–H)$
	$4\ NH_3 + 3\ O_2$	=	$2\ N_2 + 6\ H_2O\ (l)$	$\Delta_r H^o_m$

On retrouve :

$$\Delta_r H^o_m = 12\ D\ (N–H) - 2\ D\ (N \equiv N) + 3\ \Delta_f H^o_m\ (2\ H_2O, l) - 6\ D\ (H–H)$$

Toutes les grandeurs sont connues, excepté D (N–H) que nous cherchons :

$$\frac{D(N-H)}{kJ.mol^{-1}} = \frac{1}{12}[-1\ 530 + 2 \times 940 + 3 \times 568 + 6 \times 436]$$

Soit $\quad D\ (N–H) = \mathbf{389\ kJ.mol^{-1}}$.

Détermination indirecte des enthalpies de réaction

Exercice 13.8

Les enthalpies de formation de référence ne peuvent se mesurer directement que si le composé peut effectivement se former à partir des corps simples correspondant aux éléments qu'il contient.
Ce n'est pas le cas du carbonate de calcium $CaCO_3$, qui peut par contre s'obtenir par la réaction $CaO + CO_2 = CaCO_3$ dont l'enthalpie molaire de réaction de référence est – 178,5 kJ.mol^{-1}.
Pouvez-vous calculer indirectement l'enthalpie de formation de référence du carbonate de calcium ?
(Les autres données éventuellement nécessaires sont disponibles dans l'Annexe I).

Par définition, l'enthalpie de formation de référence du carbonate de calcium est l'enthalpie de la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$Ca\ (s) + C\ (s) + 3/2\ O_2\ (g) = CaCO_3\ (s)$$

La méthode appliquée dans les exercices précédents est toujours valable.

Solution $\Delta_f H^o_m\,(CaCO_3) = \mathbf{-\ 1\ 207\ kJ.mol^{-1}}$.

Exercice 13.9

Il existe un procédé de synthèse des hydrocarbures à partir des mélanges CO/H_2, par lequel on peut par exemple obtenir l'octane C_8H_{18} :

$$8\ CO + 17\ H_2 = C_8H_{18} + 8\ H_2O\ (l)$$

Comment pourrait-on déterminer l'enthalpie de cette réaction, connaissant l'enthalpie de combustion de l'octane,

$C_8H_{18} + 25/2\ O_2 = 8\ CO_2 + 9\ H_2O\ (l)$ $\qquad \Delta_r H° = -\ 5\ 480$ kJ.mol^{-1}

(Les autres données éventuellement nécessaires se trouvent dans l'Annexe I).

Solution

Comme dans tous les problèmes de ce genre, la combinaison d'équations stœchiométriques est une bonne méthode.

Retrouvons l'équation stœchiométrique de la synthèse de l'octane par la combinaison des équations stœchiométriques relatives à la combustion des constituants de la réaction.

(1)	$8\ [CO + 1/2\ O_2]$	=	$8\ CO_2$	$8\ \Delta_c H^o_m\,(CO)$
(2)	$17\ H_2 + 17/2\ O_2$	=	$17\ H_2O\ (l)$	$17\ \Delta_c H^o_m\,(H_2)$
(3)	$8\ CO_2 + 9\ H_2O\ (l)$	=	$C_8H_{18} + 25/2\ O_2$	$-\ \Delta_c H^o_m\,(C_8H_{18})$
	$8\ CO + 17\ H_2$	=	$C_8H_{18} + 8\ H_2O\ (l)$	$\Delta_r H^o_m$

On retrouve :

$$\Delta_r H^o_m = 8\ \Delta_c H^o_m\,(CO) + 17\ \Delta_c H^o_m\,(H_2) - \Delta_c H^o_m\,(C_8H_{18})$$

$$\frac{\Delta_r H^o_m}{\text{kJ.mol}^{-1}} = 8 \times (-283) + 17\ (-285{,}2) - (-5\ 480)$$

soit $\qquad \Delta_r H^o_m = \mathbf{-\ 1\ 632\ kJ.mol^{-1}}$

Exercice 13.10 À partir des enthalpies de combustion

Pour déterminer indirectement les enthalpies de réaction, on utilise souvent comme données des enthalpies de combustion facilement calculables à partir de données expérimentales.

Déterminez l'enthalpie de la réaction de synthèse du méthanol,

$$CO\ (g) + 2\ H_2\ (g) = CH_3OH\ (1)$$

en utilisant les données suivantes :

$2\ CO + O_2 = 2\ CO_2$ $\Delta_r H° = -566\ kJ.mol^{-1}$

$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O\ (g)$ $\Delta_r H° = -484\ kJ.mol^{-1}$

$CH_3OH\ (l) + 3/2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O\ (g)$ $\Delta_r H° = -638\ kJ.mol^{-1}$

Solution

L'équation stœchiométrique de la synthèse du méthanol liquide peut se retrouver à partir de la combinaison des équations stœchiométriques relatives aux réactions de combustion des constituants de la réaction.

(1)	$2\ CO + 2\ O_2$	=	$2\ CO_2$	$\Delta_c H^o_m\ (1)$
(2)	$2\ [2\ H_2 + O_2$	=	$2\ H_2O\ (g)]$	$2\ \Delta_c H^o_m\ (2)$
(3)	$2\ [CO_2 + 2\ H_2O\ (g)$	=	$CH_3OH\ (l) + 3/2\ O_z]$	$-2\ \Delta_c H^o_m\ (3)$
	$2\ CO + 2\ H_2$	=	$CH_3OH\ (l)$	$2\ \Delta_r H^o_m$

On retrouve :

$$\Delta_r H^o_m = \Delta_c H^o_m\ (1) + 2\ \Delta_c H^o_m\ (2) - 2\ \Delta_c H^o_m\ (3)$$

$$2\ \frac{\Delta_r H^o_m}{kJ.mol^{-1}} = -566 - 2 \times 484 + (2 \times 638)$$

$$\Delta_r H^o_m = \mathbf{-129\ kJ.mol^{-1}}$$

Exercice 13.11 Enthalpie de réaction en solution

Le zinc se dissout dans une solution d'acide chlorhydrique. L'équation stœchiométrique de cette réaction s'écrit :

$$Zn\ (s) + 2\ H^+\ (aq) = Zn^{2+}\ (aq) + H_2\ (g)$$

Comment peut-on déterminer l'enthalpie de cette réaction, en utilisant les données de l'Annexe I ainsi que les enthalpies de dissolution de HCl gazeux ($-73\ kJ.mol^{-1}$) et du chlorure de zinc solide ($-62\ kJ.mol^{-1}$) ?

Solution

■ *À partir de l'Annexe I qui comporte les enthalpies de formation de HCl et de $ZnCl_2$, on peut calculer l'enthalpie molaire de réaction de référence pour la réaction effectuée par voie sèche.*

$$Zn\ (s) + 2\ HCl\ (g) = ZnCl_2\ (s) + H_2\ (g)$$

On trouve $\Delta_r H^o_m = -232\ kJ.mol^{-1}$

■ *Pourquoi ces deux données ne sont-elles pas suffisantes pour déterminer, par leur différence, l'enthalpie de réaction ?*

Il s'agit des enthalpies de formation de HCl gazeux et de $ZnCl_2$ solide, or la réaction a lieu en milieu aqueux, entre HCl et $ZnCl_2$ en solution, et leur mise en solution met en jeu de l'énergie.

■ *Lors de la mise en solution de HCl et de $ZnCl_2$, quels sont les phénomènes qui interviennent, et quelles sont leurs implications énergétiques ?*

HCl et $ZnCl_2$ sont entièrement dissociés dans leurs solutions, respectivement en ($H^+ + Cl^-$) et en ($Zn^{2+} + 2\ Cl^-$), et la séparation de ces ions, entre lesquels il existe une force d'attraction, nécessite de l'énergie. Mais ces ions se solvatent, c'est-à-dire se lient à une ou plusieurs molécules d'eau (en particulier H^+ forme avec l'eau un ion solvaté très stable noté (H_3O^+), et cette solvatation, comme toute formation de liaisons, dégage de l'énergie.

L'enthalpie de dissolution exprime le bilan énergétique de la dissolution, qui est une véritable réaction avec l'eau :

$$HCl\ (g) + H_2O = H_3O^+ + Cl^-_{aq} \qquad \Delta_r H^o_m = -73\ kJ.mol^{-1}$$

ou

$$ZnCl_2\ (s) + H_2O = Zn^{2+}_{aq} + 2\ Cl^-_{aq} \qquad \Delta_r H^o_m = -62\ kJ.mol^{-1}$$

La dissolution produit les ions solvatés résultant de la mise en solution de HCl ou de $ZnCl_2$.

Pour HCl et $ZnCl_2$ le bilan de la dissolution est exothermique ($\Delta H° < 0$), mais il peut arriver qu'il soit endothermique (la dissolution de KCl, par exemple, produit un refroidissement de la solution).

Il faut donc inclure ces enthalpies de dissolution dans le schéma (combinaison d'équations stœchiométriques) par lequel on cherche à déterminer l'enthalpie de la réaction entre Zn et HCl en solution.

Combinaisons d'équations stœchiométriques

$Zn\ (s) + 2\ HCl\ (g)$	=	$ZnCl_2\ (s) + H_2\ (g)$	$\Delta_r H^o_m = -232\ kJ.mol^{-1}$
$2\ (H_3O^+ + Cl^-_{aq})$	=	$2\ HCl\ (g) + H_2O$	$\Delta_r H^o_m = 2 \times 73\ kJ.mol^{-1}$
$ZnCl_2\ (s) + H_2O$	=	$Zn^{2+}_{aq} + 2\ Cl^-_{aq}$	$\Delta_r H^o_m = -62\ kJ.mol^{-1}$
$Zn\ (s) + 2\ H_3O^+\ (aq)$	=	$Zn^{2+}\ (aq) + H_2\ (g)$	$\Delta_r H^o_m =$ **$-148\ kJ.mol^{-1}$**

Exercice 13.12 Énergie réticulaire

La valeur expérimentale de l'enthalpie molaire de formation de référence du fluorure de calcium CaF_2, par réaction entre le calcium solide et le difluor gazeux, est $-1\ 220\ kJ.mol^{-1}$.

Le fluorure de calcium est un solide cristallin ionique : quelle est la valeur de son énergie réticulaire ?

(Les données nécessaires se trouvent dans les Annexes G et I).

Solution

L'énergie réticulaire d'un cristal ionique représente l'énergie reçue pour produire les ions constitutifs du composé à l'état gazeux à partir du réseau cristallin.

La seule quantité mesurable est l'enthalpie de la réaction, entre corps simples, qui donne le composé ionique solide. Cette enthalpie correspond au bilan global de tout ce qui se passe au cours de cette réaction, et l'énergie réticulaire y entre pour une part (mais une part seulement).

Pour la déterminer, il faut combiner cette enthalpie de formation et la somme de toutes les énergies associées à chaque étape du processus qui conduit des corps simples au composé ionique. Quelles sont (arbitrairement isolées les unes des autres) ces étapes et les énergies correspondantes ?

Ces étapes sont :

- le passage des deux réactifs à l'état monoatomique gazeux,
- la formation des ions, à l'état gazeux, à partir de ces atomes,
- la constitution du cristal, par association de ces ions dans un réseau régulier.

Les énergies à prendre en compte sont donc :

- l'enthalpie de sublimation (vaporisation) du calcium solide, puis l'énergie nécessaire pour former les ions Ca^{2+},
- l'enthalpie de dissociation des molécules de difluor en deux atomes, puis l'énergie correspondant à la formation des ions F^-,
- l'énergie associée à la constitution du cristal, c'est-à-dire l'énergie réticulaire E_r.

Quelles sont les données nécessaires ? (Annexes G et I)

Enthalpie de sublimation du calcium : 193 kJ.mol^{-1}

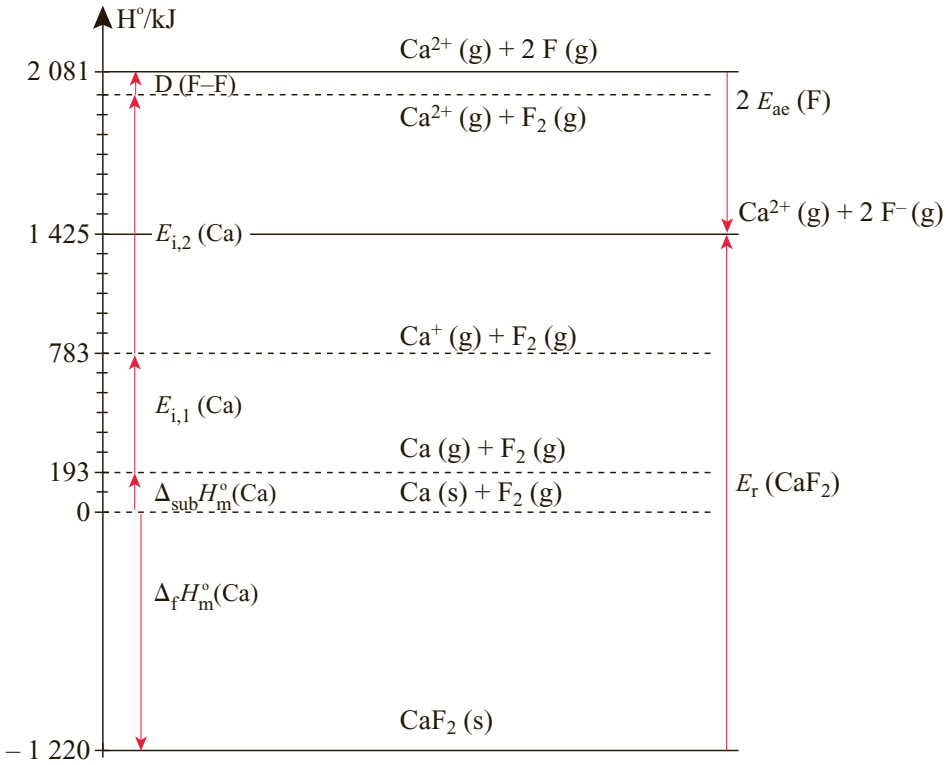
Énergies de première et deuxième ionisation du calcium : 590 et 1140 kJ.mol^{-1}

Enthalpie de la liaison F–F : – 158 kJ.mol^{-1}

Affinité électronique du fluor : – 328 kJ.mol^{-1}

Il ne vous reste plus qu'à combiner l'ensemble des données.

Les étapes nécessaires pour casser le cristal et fabriquer les ions gazeux (Ca^{2+} et 2 F^-) sont reportées dans le schéma suivant.



On trouve ainsi la valeur de l'énergie réticulaire de CaF_2 :

$$E_r\,(CaF_2) = H_m^o\,(Ca^{2+}, g) + H_m^o\,(2\,F^-, g) - H_m^o\,(CaF_2, s)$$

Soit $$E_r\,(CaF_2) = +\,\mathbf{2\,645\ kJ.mol^{-1}}$$

Influence de la température sur l'enthalpie de réaction

Exercice 13.13

Quelle est l'enthalpie molaire de formation de référence de FeO à la température de 800 K ?

Solution

La question doit être comprise ainsi : à 298 K, $\Delta_r H°(FeO) = -\,266\ kJ.mol^{-1}$ (Annexe I) ; quelle est sa valeur à 800 K ? Il s'agit donc de mettre en œuvre la loi de Kirchhoff, qui concerne la variation des enthalpies de réaction avec la température.

La chaleur nécessaire pour faire varier, à pression constante, de dT la température d'une substance en quantité n est :

$$dQ_p = n.C_p.dT$$

C_{pm} étant la capacité calorifique molaire à pression constante de la substance.

On peut ainsi écrire pour toute substance B

$$dH\,(B) = n(B).C_{pm}(B)\,dT$$

L'enthalpie molaire de réaction, à une température T, s'écrit en fonction des enthalpies molaires des constituants de la réaction :

$$\Delta_r H_m^o = \sum_B \nu(B)\,H_m^o\,(B)$$

La variation de $\Delta_r H_m^o$ avec la température est donc :

$$\frac{d(\Delta_r H_m^o)}{dT} = \sum_B \nu(B)\,\frac{dH_m^o(B)}{dT}$$

ou encore $$\frac{d(\Delta_r H_m^o)}{dT} = \sum_B \nu(B)\,C_{p,m}(B)$$

Cette relation de Kirchhoff peut être intégrée entre la température usuelle 298 K et la température considérée :

$$\Delta_r H_m^o(T) = \Delta_r H_m^o(298\ K) + \int_{298\ K}^{T} \sum_B \nu(B)\,Cp_{p,m}(B)dT$$

Pour intégrer la relation précédente, il faut savoir si les capacités calorifiques $C_{p,m}(B)$ varient dans le domaine des températures considérées.

Si l'on considère les C_p comme constants, le calcul est simple. Mais ils ne le sont pas réellement, et cette approximation ne peut être faite que si l'intervalle de température est faible, ce qui n'est pas le cas ici.

Il faut donc utiliser les expressions complètes des C_p (Annexe I) :

- $C_p(\text{Fe}) = \left(17{,}50 + 2{,}48.10^{-2}\left(\frac{T}{K}\right)\right)$ J.mol^{-1} K^{-1}
- $C_p(\text{O}_2) = \left(29{,}97 + 4{,}18.10^{-3}\left(\frac{T}{K}\right) - 1{,}61.10^{5}\left(\frac{T}{K}\right)^{-2}\right)$ J.mol^{-1} K^{-1}
- $C_p(\text{FeO}) = \left(51{,}82 + 6{,}78.10^{-3}\left(\frac{T}{K}\right) - 1{,}59.10^{5}\left(\frac{T}{K}\right)^{-2}\right)$ J.mol^{-1} K^{-1}.

Pour O_2 et FeO, le dernier terme est en fait négligeable devant les deux premiers, qui seront seuls conservés, de sorte que :

$$\sum_{B} \nu(B)\, C_{p,m}(B) = 19{,}33 \text{ J.mol}^{-1}\text{ K}^{-1} - 2{,}01.10^{-2} \text{ J.mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times \left(\frac{T}{K}\right)$$

$$\int_{298\text{ K}}^{T} \sum_{B} \nu(B) C_{p,m}(B)\,dT = \int_{298\text{ K}}^{T} [(19{,}33 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} - 2{,}01.10^{-2} \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ (T/K)})]\,dT$$

$$= 19{,}33 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}(T - 298\text{ K}) - 2{,}01.10^{-2} \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \int_{298\text{ K}}^{T} \left(\frac{T}{K}\right) dT$$

$$= 19{,}33 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}(T - 298\text{ K}) - \frac{2{,}01.10^{-2} \text{ J.mol}^{-1}}{2}\left[\left(\frac{T}{K}\right)^{2}\right]_{298\text{ K}}^{T}$$

$$\int_{298\text{ K}}^{T} \sum_{B} \nu(B) C_{p,m}(B)\,dT = 4{,}19.10^{3} \text{ J.mol}^{-1} \approx 4{,}2 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

En définitive,

$$\Delta_r H^{o}_{800} = -266 \text{ kJ.mol}^{-1} + 4{,}2 \text{ kJ.mol}^{-1} = \mathbf{-261{,}8\ kJ.mol^{-1}}$$

La formation de FeO à 800 K est donc moins exothermique qu'à 298 K.

■ *Ce résultat est-il normal (physiquement justifiable ?)*

$\sum_{B} \nu(B)\, C_{p,m}(B)$ est une grandeur positive. Cela signifie que pour échauffer FeO de 298 à 800 K on dépense plus de chaleur que l'on en récupère en refroidissant les réactifs de 800 K à 298 K.

Exercice 13.14

L'équation stœchiométrique de la combustion du méthanol s'écrit :

$$CH_3OH\ (l) + 3/2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O\ (l)$$

L'enthalpie molaire de référence de cette réaction est – 725 kJ.mol^{-1} à 298 K ; quelle est sa valeur à 350 K ?

Solution

Cette question ressemble à la précédente [Ex. 13.13] mais la situation n'est cependant pas en tous points comparable. Examinez quel est l'état physique des réactifs et/ou des produits à 350 K.

La température d'ébullition du méthanol étant 65 °C (338 K), à 350 K il est à l'état gazeux. Il faut donc inclure ce changement d'état (qui a des implications énergétiques) en considérant deux domaines de température :

- le domaine de température 298 K – 338 K dans lequel le méthanol est liquide ;
- le domaine de température 338 K – 350 K dans lequel le méthanol est gazeux.

Il faut aussi tenir compte de l'enthalpie de vaporisation du méthanol à 338 K (qui apparaît avec le nombre stœchiométrique – 1 dans l'équation stœchiométrique). On écrira donc :

$$\Delta_r H_m^o(350\text{ K}) = \Delta_r H_m^o(298\text{ K}) + \int_{298\text{ K}}^{338\text{ K}} \sum_B \nu(B) C_{p,m}(B)\,dT$$
$$- \Delta_{vap} H_m^o(CH_3OH)$$
$$+ \int_{338\text{ K}}^{350\text{ K}} \sum_B \nu(B) C_{p,m}(B)\,dT$$

La faible variation de la température autorise à ne pas prendre en compte la variation des capacités calorifiques molaires $C_{p,m}(B)$ avec la température (les valeurs utilisées sont celles de l'Annexe I).

On écrira :

$$\sum_B \nu(B)\, C_{p,m}(B)\ [338\text{ K} - 298\text{ K}] = 61{,}8\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times 40\text{ K} = 2{,}472\text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\sum_B \nu(B)\, C_{p,m}(B)\ [350\text{ K} - 338\text{ K}] = 99{,}5\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times 12\text{ K} = 1{,}194\text{ kJ.mol}^{-1}$$

On en déduit :

$$\frac{\Delta_r H_m^o(350\text{ K})}{\text{kJ.mol}^{-1}} = -725 + 2{,}472 - 35{,}3 + 1{,}194 = -756{,}6$$

$$\Delta_r H_m^o(350\text{K}) \approx \mathbf{757\ kJ.mol^{-1}}$$

La réaction est plus fortement exothermique à 350 K qu'à 298 K, et la différence entre les deux enthalpies est principalement due au changement d'état du méthanol.

■ *Le sens de la différence entre les deux enthalpies est-il physiquement normal (est-il celui auquel on pouvait s'attendre) ?*

Le méthanol gazeux contient l'enthalpie de vaporisation que le méthanol liquide ne contient pas. Il est donc normal que le passage à un état final dont l'énergie est peu différente dans les deux cas (9,8 kJ entre les deux) libère plus d'énergie à partir du méthanol gazeux (les deux états initiaux diffèrent beaucoup plus que les deux états finals).

Exercice 13.15 Température de flamme

Pour de nombreux travaux exigeant des températures élevées on utilise des chalumeaux, alimentés en un gaz combustible (dihydrogène, acétylène, butane) et en air ou en dioxygène pur, ce dernier permettant d'obtenir des températures beaucoup plus élevées que l'air.

a) Pourquoi obtient-on une flamme plus chaude avec le dioxygène qu'avec l'air ?

b) Comment pourrait-on évaluer quantitativement cette différence de température ?

Solution

■ * *Quelle différence essentielle y a-t-il entre l'air et le dioxygène pur ? Quelles conséquences peut-il en résulter, soit sur la production de chaleur par la réaction de combustion, soit sur l'utilisation (le devenir) de cette chaleur ?*

L'air ne contient que 21 % (en volume) de dioxygène ; celui-ci s'y trouve donc dilué par le diazote, gaz inerte qui ne participe pas aux combustions. Les conséquences de cette dilution sont à la fois de nature cinétique et de nature thermodynamique.

➤ Point de vue cinétique

Le remplacement de l'air par le dioxygène pur s'accompagne d'une augmentation de la pression partielle (ou de la concentration) du dioxygène dans le mélange gazeux, et la réaction de combustion est donc plus rapide ; elle produit plus de chaleur pendant un temps donné.

➤ Point de vue thermodynamique

La chaleur produite par la réaction élève la température des produits de la combustion (qui, à leur tour, céderont ensuite de la chaleur aux matériaux qu'on désire chauffer). La chaleur acquise par les gaz et la variation de leur température sont liées par la relation $Q = n.C_p.\Delta T$ (ou $\Delta T = Q / n.C_p$) ; la même quantité de chaleur provoque un échauffement d'autant plus faible que la quantité de matière n est grande.

La présence du diazote, mélangé aux produits de la réaction, augmente n et provoque donc une diminution de l'échauffement du mélange gazeux, de sorte que la flamme est moins chaude.

Pour calculer la température atteinte (température de flamme) dans les deux cas, il faut nécessairement faire comme si la combustion était adiabatique, c'est-à-dire comme si toute la chaleur produite par la réaction était utilisée à élever la température des produits qui en résultent (et le diazote, dans le cas de l'air). Cette hypothèse, appuyée sur l'idée que la réaction est très rapide, est en fait très éloignée de la réalité, car une part importante de la chaleur produite est en fait immédiatement dissipée dans l'environnement, mais elle permet de calculer ce qu'on appelle une température maximale de flamme (T_{max}).

Essayez-vous à ce calcul, dans le cas d'un chalumeau à acétylène (données nécessaires dans l'Annexe I).

L'équation stœchiométrique de la combustion est :

$$C_2H_2 + 5/2\ O_2 = 2\ CO_2\ (g) + H_2O\ (g)$$

L'enthalpie molaire de combustion de référence à 298 K peut être calculée à partir des enthalpies molaires de formation de référence des produits et de l'acétylène ; elle vaut – 1 255 kJ.mol^{-1}. Si cette chaleur est uniquement utilisée à échauffer les produits de réaction, supposés (fictivement) obtenus d'abord à 298 K.

$$\Delta_r H_m^o = \int_{298\ K}^{r_{max}} \sum_B \nu(B) C_{p,m}(\text{produits})$$

$\sum_B \nu(B)\, C_{p,m}$(produits) étant la somme des capacités calorifiques molaires de 2 CO_2, de H_2O (g) et éventuellement de 10 N_2 (4 fois la quantité de dioxygène utilisée). Le calcul, conduit comme précédemment [*Ex. 13.13*] (une intégration est nécessaire), aboutit à une équation du deuxième degré en T, d'où l'on tire :

- avec de l'air : T_{max} = 2 785 K = **2 510 °C**
- avec du dioxygène pur : T_{max} = 6 215 K = **5 940 °C**

Le principal intérêt de ce calcul est de mettre en évidence la différence associée à l'emploi soit d'air, soit de dioxygène pur. Mais la valeur des deux températures n'a pas une réelle signification physique, et on estime en général la température de la flamme à 2 000 °C si on utilise de l'air, et à 3 000 °C si on utilise du dioxygène.

Exercice 13.16 Bilan thermochimique

On réalise la décomposition du carbonate de baryum,
$BaCO_3$ (s) = BaO (s) + CO_2 (g) $\Delta_r H^o_{m,298\ K}$ = 269,3 kJ.mol^{-1}
à 900 K, dans un four chauffé au gaz naturel (c'est-à-dire par combustion de méthane CH_4).

a) Quel volume de méthane (mesuré à 20 °C et sous 1 atm) faut-il brûler pour produire 1 tonne de baryte BaO, le carbonate de baryum étant initialement à 20 °C ?

b) Afin de faire des économies sur le chauffage du four, au lieu de laisser le dioxyde de carbone à 900 K s'échapper dans l'atmosphère on l'utilise pour réchauffer le carbonate de baryum, dans un échangeur de chaleur placé avant l'entrée du four, où $BaCO_3$ et CO_2 sont mis en contact. Quelle économie relative sur la consommation de méthane peut-on ainsi espérer ? Quelle serait alors la température du dioxyde de carbone à la sortie de l'installation ?

Mettons en œuvre la démarche méthodique décrite dans l'introduction.

1 2 3 La question (a) ne présente pas de difficultés de compréhension particulières. De la chaleur est nécessaire pour porter le carbonate à 900 K, puis pour réaliser la réaction (puisqu'elle est endothermique) ; il s'agit donc de calculer ces deux chaleurs, de les additionner, puis de déterminer la quantité de méthane à brûler pour produire cette chaleur totale.

La situation sur laquelle porte la question (b) est un peu plus complexe. Le contact, au sein de l'échangeur de chaleur, entre le carbonate à 293 K et CO_2 à 900 K donne lieu à un transfert de chaleur qui échauffe le carbonate et refroidit CO_2. Le fonctionnement du four, alimenté en carbonate préchauffé, nécessite alors moins de chaleur à fournir par combustion de méthane. On voit donc que le nœud du problème est la détermination de la température à laquelle se trouve le carbonate après ce préchauffage. Le schéma ci-dessous résume la situation (ne le regardez pas tout de suite ; essayez d'abord d'en faire un vous-même).

4 *Quels sont les fondements théoriques de la résolution ? Quelles sont les données à rechercher ou à calculer ?*

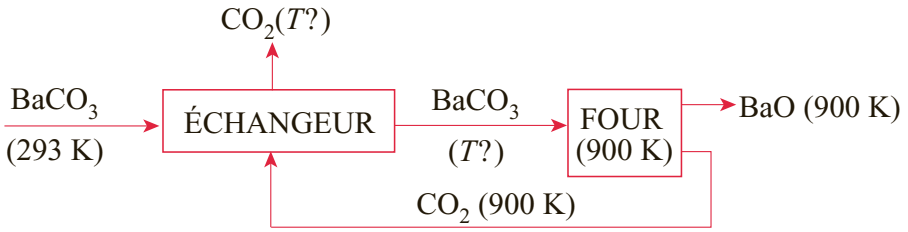
Pour la question (a) il faudra connaître

- la chaleur à fournir au carbonate pour élever sa température de 293 K à 900 K,
- l'enthalpie de réaction à 900 K (elle est donnée à 298 K).

Ces deux types de calculs ont déjà été effectués dans des exercices précédents ; vu le grand intervalle de température, il faudra utiliser les expressions complètes des capacités calorifiques molaires $C_{p,m}$(B) en fonction de la température, et faire des intégrations.

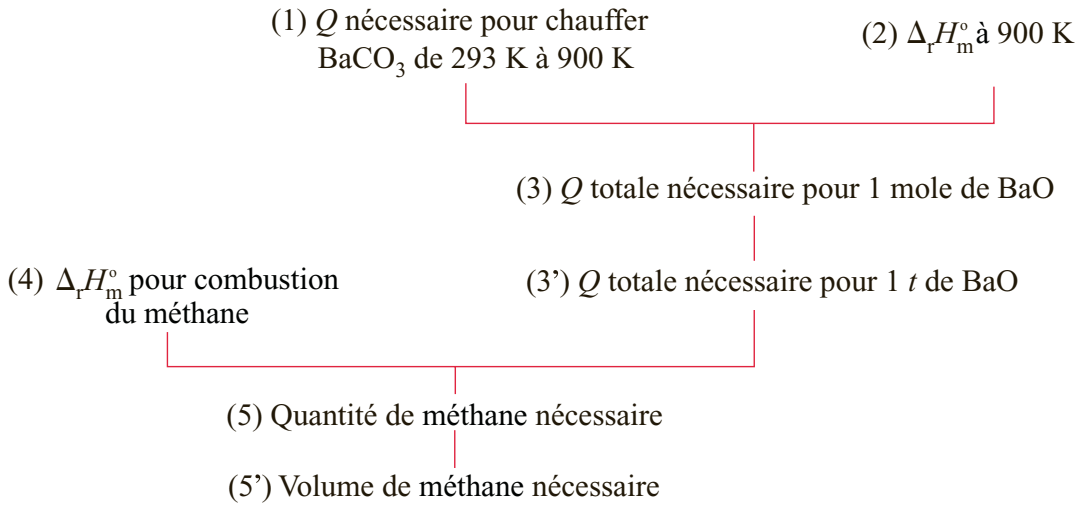
Pour la question (b), il s'agit de déterminer la température commune vers laquelle tendent deux corps, initialement à des températures différentes, qui se mettent en équilibre thermique. Cette détermination découle du principe de conservation de l'énergie (de la chaleur, en l'occurrence), qui veut qu'il y ait égalité entre la chaleur cédée par l'un des corps et la chaleur reçue par l'autre.

On se trouvera ensuite dans la même situation que pour la question (a), mais en partant d'une température initiale du carbonate plus élevée. Il ne restera plus alors qu'à comparer les chaleurs nécessaires, en partant soit de 293 K, soit de la nouvelle température.

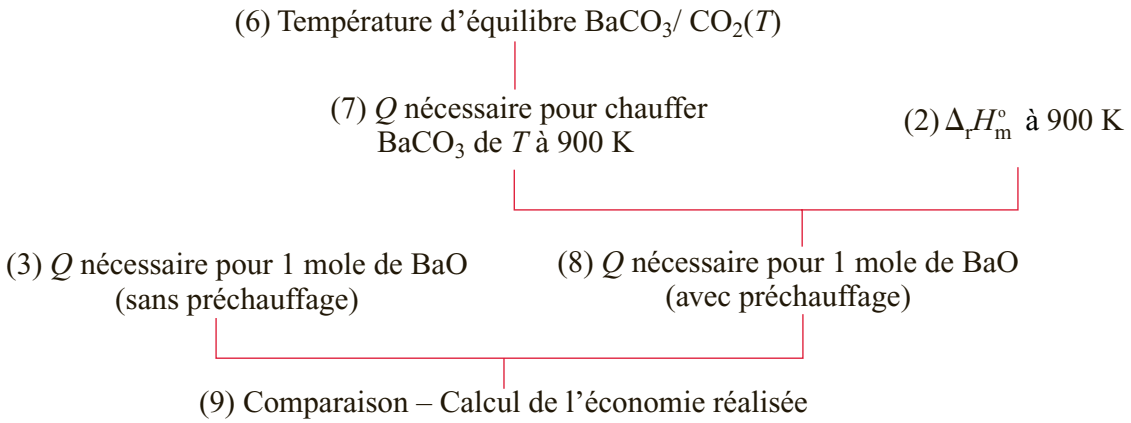


5 La stratégie de la résolution peut se schématiser ainsi :

- *Question (a)*



- *Question (b)*



Les données nécessaires se trouvent dans l'Annexe I.

(1) Chaleur nécessaire pour chauffer le carbonate de 293 K à 900 K

$$Q = \int_{293\ \mathrm{K}}^{900\ \mathrm{K}} C_{\mathrm{p,m}}(\mathrm{BaCO_3})\ \mathrm{d}T = \int_{293\ \mathrm{K}}^{900\ \mathrm{K}} (86{,}93\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}} + 48{,}97.10^{-3}\mathrm{JK^{-2}mol^{-1}}T)\ \mathrm{d}T$$
$$= 7{,}05.10^4\ \mathrm{J.mol^{-1}}$$

(2) Enthalpie molaire de référence de la réaction à 900 K

La loi de Kirchhoff, appliquée de la même manière que dans l'exercice 13.13 avec

$$\sum_{\mathrm{B}} \nu(\mathrm{B})\, C_{\mathrm{p,m}}(\mathrm{B}) = C_{\mathrm{p,m}}(\mathrm{BaO}) + C_{\mathrm{p,m}}(\mathrm{CO_2}) - C_{\mathrm{p,m}}(\mathrm{BaCo_2})$$
$$= 10{,}55\ \mathrm{JK^{-1}\,mol^{-1}} - 35{,}58.10^{-3}\ \mathrm{JK^{-2}mol^{-1}}\ T$$

conduit à

$$\Delta_{\mathrm{r}}H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{m,900\ K}} = \Delta_{\mathrm{r}}H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{m,298\ K}} \int_{298\ \mathrm{K}}^{900\ \mathrm{K}} \left|\sum_{\mathrm{B}} \nu(\mathrm{B})C_{\mathrm{p,m}}(\mathrm{B})\right| \mathrm{d}T = 2{,}62.10^5\ \mathrm{J.mol^{-1}}.$$

(3) Chaleur à fournir pour 1 mole de BaO :

$$Q_{\mathrm{tot}} = Q + \Delta_{\mathrm{r}}H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{m,900\ K}} = 7{,}015.10^4\ \mathrm{J.mol^{-1}} + 2{,}62.10^5\ \mathrm{J.mol^{-1}} = 3{,}32.10^5\ \mathrm{J.mol^{-1}}.$$

(3') Chaleur à fournir pour 1 tonne de BaO :

$$M(\mathrm{BaO}) = 153\ \mathrm{g.mol^{-1}}\ ;\ 1\ \mathrm{t} = 1.10^6\ \mathrm{g}\ /\ 153\ \mathrm{g.mol^{-1}} = 6{,}54.10^3\ \mathrm{mol}$$
$$Q'_{\mathrm{tot}} = 3{,}32.10^5\ \mathrm{J.mol^{-1}} \times 6{,}54.10^3\ \mathrm{mol} = 2{,}17.10^9\ \mathrm{J}.$$

(4) Enthalpie molaire de combustion de référence du méthane :

$$\Delta_{\mathrm{r}}H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{m}} = -395{,}5\ \mathrm{kJ.mol^{-1}} - 2(285{,}2\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}) + 74{,}8\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$$
$$= -889\ \mathrm{kJ.mol^{-1}} = -8{,}89.10^5\ \mathrm{J.mol^{-1}}.$$

(5) (5') Quantité et volume de méthane nécessaires :

Quantité : $n = Q'_{tot} / \Delta_{\mathrm{r}}H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{m}} = 2{,}17.10^9\ \mathrm{J}\ /\ 8{,}89.10^5\ \mathrm{J.mol^{-1}} = 2{,}44.10^3\ \mathrm{mol}$

Volume : $V = nRT/P = (2{,}44.10^3\ \mathrm{mol} \times 8{,}314\ \mathrm{JK^{-1}\,mol^{-1}} \times 293\ \mathrm{K}) : 1{,}013 \times 10^5\ \mathrm{Pa}$
$= \mathbf{58{,}7}\ \mathrm{m^3}$.

(6) Température d'équilibre entre $BaCO_3$ et CO_2

Pour calculer la température commune de $BaCO_3$ et de CO_2 en équilibre thermique dans l'échangeur, il faut fixer les quantités respectives de chacun. Dans un fonctionnement de l'installation en continu, il est logique de considérer des quantités égales, le CO_2 provenant de la décomposition de 1 mole de carbonate servant à en réchauffer une autre mole. Le plus simple est donc de considérer 1 mole de carbonate et 1 mole de CO_2.

Le principe de conservation de l'énergie (ici uniquement sous forme de chaleur) conduit à écrire

chaleur cédée par CO_2 = chaleur reçue par $BaCO_3$

ou encore, compte tenu de la convention de signe, que la somme algébrique de ces deux quantités de chaleur est nulle :

$$\int_{900}^{T} C_{\mathrm{p}}(\mathrm{CO_2})\ \mathrm{d}T + \int_{293}^{T} C_{\mathrm{p}}(\mathrm{BaCO_3})\ \mathrm{d}T = 0$$

d'où on tire $T = \mathbf{491\ K}$.

(7) Chaleur nécessaire pour porter 1 mole de $BaCo_3$ de 491 à 900 K :

Le calcul, conduit comme pour (1), donne $Q = 4{,}94.10^4\ \mathrm{J.mol^{-1}}$.

(8) Chaleur nécessaire pour produire 1 mole de BaO, à partir de $BaCo_3$ préchauffé :

$$Q''_{\mathrm{tot}} = 4{,}94.10^4\ \mathrm{J.mol^{-1}} + 2{,}62.10^5\ \mathrm{J.mol^{-1}} = 3{,}11.10^5\ \mathrm{J.mol^{-1}}$$

(9) Ce résultat, rapproché de la valeur de Q'_{tot} permet d'évaluer l'économie d'énergie réalisée, sans qu'il soit nécessaire de calculer la quantité de méthane requise pour produire dans ces conditions 1 *t* de BaO : là où il fallait fournir $3{,}32.10^5$ J, il suffit d'en fournir $3{,}11.10^5$ J.

On économise donc (3,32 J – 3,11 J) 10^5 = $2{,}1.10^4$ J, ce qui représente

$$(2{,}1.10^4 \text{ J} / 3{,}32.10^5 \text{ J}) \times 100 = \mathbf{6{,}3\ \%}$$

6 *Évaluation du résultat* : en définitive, l'économie d'énergie est assez modeste. Quelles sont les raisons qui permettent de les comprendre ?

Tout d'abord, le chauffage du carbonate de 293 à 900 K (sur lequel on cherche à faire des économies) ne représente que le quart environ de l'énergie à fournir, le reste étant l'enthalpie de la réaction (endothermique) qu'on ne peut modifier.

D'autre part, il est significatif de comparer la capacité calorifique du carbonate (86,93 $JK^{-1} mol^{-1}$ + 48,97 $JK^{-1} mol^{-1}$ *T*) et celle du dioxyde de carbone (44,16 $JK^{-1} mol^{-1}$ + $9{,}04.10^{-3}$ $JK^{-1} mol^{-1}$ *T*). Celle du carbonate est plus forte et, de surcroît, augmente beaucoup plus vite avec la température. Un fort refroidissement de CO_2 ne peut apporter qu'un faible échauffement du carbonate (CO_2 se refroidit de 400 °C alors que le carbonate ne s'échauffe que de 200 °C environ), et le chauffage du carbonate qui reste à réaliser (de 491 à 900 K) exige une chaleur importante, en raison de l'augmentation de C_p avec la température ; en définitive, on n'économise que 2/7 environ de la chaleur à fournir pour le chauffage (hors enthalpie de réaction).

Remarque : le calcul de la quantité de méthane nécessaire (5,5') repose sur l'hypothèse simplificatrice que la totalité de sa chaleur de combustion est transférée au carbonate de baryum, à 900 K.

Entropie de réaction

Exercice 13.17

Il est possible, en prenant certaines précautions, de refroidir de l'eau au-dessous de 0 °C sans qu'elle se congèle ; on dit qu'elle est en surfusion (cela se produit en particulier dans les nuages). Mais une cause minime (une vibration, une particule solide tombant dans cette eau) peut faire cesser brusquement cet état de faux équilibre, et provoquer la solidification spontanée et très rapide de l'eau en glace.

Montrez, en calculant la variation d'enthalpie libre qui accompagne la solidification isotherme d'eau refroidie à – 10 °C, que cette transformation est en effet spontanée.

Solution

Une transformation spontanée se fait avec une diminution d'enthalpie libre.

Pour vérifier la spontanéité de la solidification d'eau liquide à – 10 °C, il faut donc évaluer la variation d'enthalpie libre accompagnant cette transformation.

À partir des données, on peut évaluer l'enthalpie et l'entropie de solidification d'une mole d'eau à 273 K :

$$\Delta_{sol} H^o_m (H_2O, 273 \text{ K}) = - \Delta_{fus} H^o_m (H_2O, 273 \text{ K}) = - 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{sol} S_m^o (H_2O, 273\ K) = -\frac{\Delta_{fus} H_m^o}{273\ K}(H_2O, 273\ K) = -21{,}98\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$

L'enthalpie libre de solidification d'une mole d'eau à – 10 °C (= 263 K) est :

$$-\Delta_{fus} G_m^o (H_2O, 263\ K) = -\Delta_{fus} H_m^o (H_2O, 263\ K) + 263\ K \times \Delta_{fus} S_m^o (H_2O, 263\ K)$$

Le calcul de $\Delta_{fus} H_m^o (H_2O, 263\ K)$ se fait à l'aide de l'équation de Kirchhoff :

$$\Delta_{fus} H_m^o(H_2O, 263\ K) = \Delta_{fus} H_m^o(H_2O, 273\ K) - \int_{273\ K}^{263\ K} [C_{p,m}(H_2O, l) - C_{p,m}(H_2O,s)].dT$$

soit : $\Delta_{fus} H_m^o (H_2O, 263\ K) = 6\ 000\ J.mol^{-1} + (75{,}3 - 37{,}6)\ JK^{-1}\ mol^{-1} \times 10\ K$

$$\Delta_{sol} H_m^o (H_2O, 263\ K) = -5\ 623\ J.mol^{-1}$$

De même peut-on écrire pour l'entropie de solidification :

$$\frac{d}{dT}(\Delta_{sol} S_m^o) = \frac{C_{p,m}(H_2O, s) - C_{p,m}(H_2O, l)}{T}$$

On en déduit :

$$\Delta_{sol} S_m^o (263\ K) = \Delta_{sol} S_m^o (273\ K) + \int_{273\ K}^{263\ K} [C_{p,m}(H_2O, s) - C_{p,m}(H_2O, l)]\frac{dT}{T}$$

soit :

$$\Delta_{sol} S_m^o (263\ K) = \frac{\Delta_{sol} H_m^o(273\ K)}{273\ K} + [C_{p,m} (H_2O, s) - C_{p,m}(H_2O, l)] \ln \left[\frac{263}{273}\right]$$

On obtient ainsi :

$$\Delta_{sol} S_m^o (263\ K) = -\frac{6\ 000\ J.mol^{-1}}{273\ K} + (75{,}3 - 37{,}6)\ JK^{-1}\ mol^{-1} \ln \left[\frac{263}{273}\right] = -20{,}6\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$

La variation d'enthalpie libre accompagnant la solidification d'une mole d'eau à 263 K est :

$$\Delta_{sol} G_m^o (263\ K) = -5\ 623\ J.mol^{-1} + 263\ K \times 20{,}6\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$

$$\Delta_{sol} G_m^o (H_2O, 263\ K) = \mathbf{-205\ J.mol^{-1}}$$

On vérifie que la variation d'enthalpie libre accompagnant la solidification de l'eau à – 10 °C est bien négative, c'est-à-dire que la solidification de l'eau à cette température est spontanée.

Exercice 13.18

Le diazote et le dioxygène peuvent donner, entre autres, les trois réactions suivantes :

a) $N_2 + O_2 = 2\ NO$ $\quad \Delta_r S_m^o = 24{,}5\ JK^{-1}\ mol^{-1}$

b) $N_2 + 2\ O_2 = 2\ NO_2$ $\quad \Delta_r S_m^o = -121{,}5\ JK^{-1}\ mol^{-1}$

c) $N_2 + 2\ O_2 = N_2O_4$ $\quad \Delta_r S_m^o = -297{,}2\ JK^{-1}\ mol^{-1}$

Quelle justification physique peut-on donner aux différences entre les valeurs des entropies de réaction correspondantes ?

Solution

Les variations d'entropie associées aux transformations traduisent l'augmentation, ou la diminution du désordre de la matière, dont l'entropie est une mesure (cf. relation de Boltzmann, $S = k \ln\Omega$).

C'est donc de ce point de vue qu'il faut analyser ces trois réactions. Le désordre statistique de la matière est d'autant plus grand qu'elle est moins organisée en édifices regroupant et immobilisant les atomes.

La clé de la comparaison entre ces réactions est la variation du nombre de molécules à l'état gazeux. Par exemple, dans la première, deux molécules biatomiques donnent deux autres molécules biatomiques ; le degré d'organisation de la matière ne se modifie pas significativement et la variation d'entropie est très faible.

Examinez maintenant les deux autres réactions du même point de vue.

Dans la réaction b), trois molécules biatomiques donnent deux molécules triatomiques (N étant le nombre de molécules, $\Delta N = -1$). Elle a donc pour conséquence une plus grande contrainte d'organisation imposée aux atomes, qui perdent de la liberté de mouvement, ce que traduit une variation d'entropie négative.

Dans la réaction c), trois molécules n'en donnent qu'une ($\Delta N = -2$). Elle s'accompagne donc d'un accroissement encore plus important de la contrainte d'organisation ; son entropie, négative, est beaucoup plus grande que celle de la deuxième réaction.

Ces variations d'entropie se justifient par la diminution du désordre, associée à celle du nombre de molécules à l'état gazeux.

Exercice 13.19 Température normale de vaporisation

Comment pourrait-on calculer *a priori* la température de vaporisation normale du benzène (à la pression normale de 101 325 Pa) à partir de données thermodynamiques ?

Solution

La température de vaporisation normale est la température à laquelle le liquide pur est en équilibre avec sa vapeur sous la pression normale (= 101 325 Pa).

Pour la vaporisation qui correspond au passage de l'état liquide pur à l'état de gaz pur pris sous la pression atmosphérique, on peut écrire :

$$\Delta_{vap}G^\circ = n(G^\circ_{m,g} - G^\circ_{m,l})$$

À l'équilibre on peut écrire :

$$\frac{\partial}{\partial n}(\Delta_{vap}G^\circ) = 0$$

soit :

$$G^\circ_{m,g} = G^\circ_{m,l}$$

et en tenant compte de la définition de l'enthalpie libre :

$$\Delta_{vap}H^\circ_m = T\Delta_{vap}S^\circ_m$$

Supposons que $\Delta_{vap}H^\circ_m$ et $\Delta_{vap}S^\circ_m$ ne varient pas dans le domaine de température envisagé.

À partir de l'Annexe I, on trouve :

$\Delta_{vap}H^o_m = 34$ kJ.mol^{-1}

S^o_m (l) $= 173{,}3$ JK^{-1} mol^{-1}

S^o_m (g) $= 269{,}3$ JK^{-1} mol^{-1}

On en déduit :

$$\Delta_{vap}S^o_m = 96 \text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

et

$$T = \frac{\Delta_{vap}H^o_m}{\Delta_{vap}S^o_m}$$

soit

$$T = \frac{3\,400 \text{ J.mol}^{-1}}{96 \text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}} = 354 \text{ K}$$

ou encore

$$\theta = \mathbf{81\ °C}$$

La valeur expérimentale est 80,1 °C.

N.B. Il peut arriver qu'on souhaite connaître *a priori* et approximativement, la température de vaporisation d'un liquide, mais les températures de vaporisation sont essentiellement des grandeurs expérimentales. Cet exercice a surtout pour but d'illustrer, sur un phénomène simple, la notion de température d'équilibre, pour laquelle $(\partial G/\partial n)_{T,p} = 0$.

Spontanéité des transformations chimiques

Exercice 13.20

Déterminez les variations d'enthalpie $\Delta_rH^o_m$ et d'entropie $\Delta_rS^o_m$ des réactions suivantes, à 298 K. À partir de ces valeurs, discutez les conditions de température dans lesquelles ces réactions peuvent être spontanées (en admettant que $\Delta_rH^o_m$ et $\Delta_rS^o_m$ ne varient pas avec la température).

a) $2\ Al + 3/2\ O_2 = Al_2O_3$
b) $Fe_2O_3 = 2\ Fe + 3/2\ O_2$
c) $Fe_2O_3 + 2\ Al = Fe + Al_2O_3$
d) $3\ O_2 = 2\ O_3$
(Les données nécessaires se trouvent dans l'Annexe I).

Solutions

Les réactions spontanées se font dans le sens pour lequel $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$

avec

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_rG^o_m + RT \ln Q$$

Si nous considérons que tous les constituants sont dans leur état de référence, c'est-à-dire que leur activité relative est égale à 1, $Q = 1$ et $\ln Q = 0$. Il faut donc avoir

$$\Delta_rG^o_m < 0$$

ou encore $$T > \frac{\Delta_r H_m^o}{\Delta_r S_m^o}$$

pour que les réactions citées soient possibles et se fassent spontanément.

A priori, $\Delta_r H_m^o$ et $\Delta_r S_m^o$ peuvent indépendamment l'un de l'autre, être positifs ou négatifs.

Remarque : Il a été admis que $\Delta_r H_m^o$ et $\Delta_r S_m^o$ seraient considérés comme non dépendants de la température. C'est possible à deux conditions : que l'intervalle de températures considéré ne soit pas trop grand et, surtout, que dans cet intervalle aucun réactif ni aucun produit ne subisse un changement d'état.

---

a) $\Delta_r S_m^o = S_m^o(Al_2O_3) - [2\ S_m^o(Al) + 3/2\ S_m^o(O_2)]$

$= 50{,}9\ JK^{-1}\ mol^{-1} - [28{,}3\ JK^{-1}\ mol^{-1} \times 2) + (205{,}0\ JK^{-1}\ mol^{-1} \times 3/2)]$

$= \mathbf{-313{,}2\ JK^{-1}\ mol^{-1}}$

L'entropie diminue en raison de la perte de désordre associée à la disparition d'un gaz, utilisé à fournir un solide.

$$\Delta_r H_m^o = \Delta_f H_m^o(Al_2O_3) = -1\ 675{,}7\ kJ.mol^{-1}$$

La réaction est fortement exothermique. À 298 K et sous la pression atmosphérique normale, on a :

$$\Delta_r G_m^o(298\ K) = -1\ 675.10^3\ J.mol^{-1} + 298\ K \times 313{,}2\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$

soit $$\Delta_r G_m^o(298\ K) = \mathbf{-1\ 581{,}7\ kJ.mol^{-1}}$$

Lorsque tous les constituants de la réaction sont pris dans leur état de référence, $Q = 1$ et $\ln Q = 0$. On a donc :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_m^o = -1\ 581{,}7\ kJ.mol^{-1}.$$

La réaction se fait spontanément sous la pression atmosphérique à 298 K (cette réaction est connue pour être très vive).

Lorsque la température augmente, on peut trouver une valeur qui annule $\Delta_r G_m^o$:

$$T = \frac{\Delta_r H_m^o}{\Delta_r S_m^o}$$

Si $\Delta_r H_m^o$ et $\Delta_r S_m^o$ ne variaient pas avec la température, on trouverait $T = 5\ 330$ K. Cette température n'est donc qu'une approximation.

b) $\Delta_r S_m^o = [(27{,}3\ JK^{-1}\ mol^{-1} \times 2) + (205{,}0\ JK^{-1}\ mol^{-1} \times 3/2)] - 87{,}4\ JK^{-1}\ mol^{-1}$

$= \mathbf{275\ JK^{-1}\ mol^{-1}}$

Cette valeur positive traduit l'accroissement de désordre associée à la production d'un gaz.

$$\Delta_r H_m^o = -\Delta_f H_m^o(F_2O_3) = \mathbf{824\ kJ.mol^{-1}}$$

La réaction est endothermique.

$$\Delta_r G_m^o = +742{,}0\ kJ.mol^{-1}.$$

La réaction n'est pas spontanée dans les conditions de référence à 298 K, mais pourrait-elle le devenir à une autre température ?

$\Delta_r G_m^o$ est nul pour $T = 3\ 000$ K, et négatif pour $T > 3\ 000$ K. La réaction pourrait donc donner un équilibre à 3 000 K et devenir spontanée au-delà de cette température, mais il n'est pas légitime, à cette température, d'utiliser les mêmes valeurs de $\Delta_r H_m^o$ et de $\Delta_r S_m^o$ qu'à 298 K.

c) $\Delta_r S^o_m = [(27{,}3\ JK^{-1}\,mol^{-1} \times 2) + 50{,}9\ JK^{-1}\,mol^{-1}]$
$- [87{,}4\ JK^{-1}\,mol^{-1} + (28{,}3\ JK^{-1}\,mol^{-1} \times 2)] = \mathbf{-38{,}5\ JK^{-1}\,mol^{-1}}$

Cette valeur faible traduit le fait qu'il s'agit d'une réaction entre deux solides, donnant des solides, et qu'aucun gaz n'est consommé ni produit.

$\Delta_r H^o_m = H^o_m(Al_2O_3) - H^o_m(Fe_2O_3) = -1\,675{,}7\ kJ.mol^{-1} - (-824\ kJ.mol^{-1})$
$= \mathbf{-852\ kJ.mol^{-1}}$

$\Delta_r G^o_m = \mathbf{-840{,}4\ kJ.mol^{-1}}$

La réaction est spontanée dans les conditions de référence à 298 K. La réduction de Fe_2O_3 est devenue possible grâce à son couplage avec l'oxydation de l'aluminium dans une réaction unique.

d) $\Delta_r S^o_m = (238{,}8\ JK^{-1}\,mol^{-1} \times 2) - (205{,}0\ JK^{-1}mol^{-1} \times 3) = \mathbf{137{,}4\ JK^{-1}\,mol^{-1}}$

L'entropie du système diminue du fait que le nombre de molécules de gaz diminue (3 molécules → 2 molécules).

$\Delta_r H^o_m = 2\ H^o_m(O_3) = 142{,}7\ kJ.mol^{-1} \times 2 = 285{,}4\ kJ.mol^{-1}$

Attention : L'ozone O_3 se forme à partir de O_2 par une réaction dont l'enthalpie n'est pas nulle. Bien que ce soit un corps simple, son enthalpie de formation n'est donc pas nulle, alors que celle de O_2 l'est par définition

$\Delta_r G^o_m = +\ 327{,}8\ kJ.mol^{-1}$

La réaction n'est pas spontanée dans les conditions de référence à 298 K. Existe-t-il une température où elle le deviendrait ?

$\Delta_r S^o_m$ étant négatif et $\Delta_r H^o_m$ positif, $\Delta_r G^o_m$ ne peut être que positif, quelle que soit la température (T, exprimé en kelvins, étant par définition toujours positif). La réaction ne peut donc jamais être spontanée (de fait, l'ozone ne se forme à partir de dioxygène que dans des circonstances où des énergies importantes sont en jeu, par exemple à la faveur des éclairs au cours des orages).

Exercice 13.21

Discutez de la possibilité thermodynamique (ou spontanéité) des réactions suivantes, en considérant la valeur de la variation d'enthalpie libre $\Delta_r G^o_m$ pour chacune d'elles supposées s'effectuer avec l'ensemble des constituants pris dans leur état de référence.

a) $CH_4 + 2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O\ (l)$
b) $2\ NH_3 = N_2 + 3\ H_2$
c) $2\ N_2O = 2\ N_2 + O_2$

Solution

a) Calcul direct :

$\Delta_r G^o_m = [2(-237{,}2\ kJ.mol^{-1}) + (-394{,}4\ kJ.mol^{-1})] - (-50{,}8\ kJ.mol^{-1}) = -818\ kJ.mol^{-1}$

Calcul indirect :

$\Delta_r H^o_m$ (à partir des H^o_m) $= [2(-285{,}2\ kJ.mol^{-1}) + (-393{,}5\ kJ.mol^{-1})] - 74{,}8\ kJ.mol^{-1}$
$= -889\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r S^o_m$ (à partir de S^o_m) $= [2(69{,}9\ JK^{-1}\,mol^{-1}) + 213{,}6\ JK^{-1}\,mol^{-1}]$
$- [186{,}2\ JK^{-1}\,mol^{-1} + 2(205\ JK^{-1}\,mol^{-1})] = -242{,}8\ JK^{-1}\,mol^{-1}$

$$\Delta_r G_m^o = \Delta_r H_m^o - T.\Delta_r S_m^o = -8{,}89.10^5 \text{ J.mol}^{-1} + (298 \text{ K} \times 242{,}8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$
$$= \mathbf{-8{,}17.10^5 \text{ J.mol}^{-1}}$$

La transformation de l'ensemble des réactifs pris dans leur état de référence en l'ensemble des produits de réaction pris dans leur état de référence est donc possible.

À 3 660 K, $\Delta_r G_m^o$ deviendrait positif et la réaction ne serait plus possible, mais à cette température on ne peut plus admettre que $\Delta_r H_m^o$ et $\Delta_r S_m^o$ aient la même valeur qu'à 298 K.

b) Calcul direct :

$$\Delta_r G_m^o = (0 + 0) - 2(-16{,}5 \text{ kJ.mol}^{-1}) = \mathbf{33 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

Calcul indirect :

$$\Delta_r H_m^o = (0 + 0) - 2(-46{,}1 \text{ kJ.mol}^{-1}) = 92{,}2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$
$$\Delta_r S_m^o = [191{,}5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 3(130{,}6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})] - 2(192{,}3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$
$$= 198{,}7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$
$$\Delta_r G_m^o = 9{,}22.10^4 \text{ J.mol}^{-1} - (298 \text{ K} \times 198{,}7 \text{ J.mol}^{-1}) = 3{,}3.10^4 \text{ J.mol}^{-1}$$

La transformation de l'ensemble des réactifs en l'ensemble des produits pris dans leur état de référence n'est pas possible. Par contre, la transformation opposée l'est. À quelle température existe-t-il un équilibre entre l'ensemble des produits et l'ensemble des réactifs ?

Si $\Delta_r G_m^o = 0$

$$T = \Delta_r H_m^o / \Delta_r S_m^o = 9{,}22.10^4 \text{ J.mol}^{-1} / 198{,}7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \mathbf{464 \text{ K}}.$$

Il ne faut pas perdre de vue cependant que ce résultat n'est valable que dans les conditions de référence et n'interdit pas la possibilité d'obtenir de l'ammoniac à des températures plus élevées dans d'autres conditions de pression.

c) Calcul direct :

$$\Delta_r G_m^o = (0 + 0) - 2(104{,}2 \text{ kJ.mol}^{-1}) = \mathbf{208{,}4 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

Calcul indirect :

$$\Delta_r H_m^o = (0 + 0) - 2(82 \text{ kJ.mol}^{-1}) = -164 \text{ kJ.mol}^{-1}$$
$$\Delta_r S_m^o = [2(191{,}5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + 205 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}] - 2(219{,}7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$
$$= 148{,}6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$
$$\Delta_r G_m^o = -1{,}64.10^5 \text{ J.mol}^{-1} - (298 \text{ K} \times 148{,}6 \text{ J.mol}^{-1}) = -2{,}08.10^5 \text{ J.mol}^{-1}$$

Comme les deux quantités $\Delta_r H_m^o$ et $-T\Delta_r S_m^o$ sont négatives, $\Delta_r G_m^o$ est négatif à toute température, et la réaction est toujours possible.

CHAPITRE 14

Équilibres chimiques

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière du chapitre 17 de la 6e édition du Cours de *Chimie physique.*

PRÉALABLES

- Calculs stœchiométriques, loi du gaz parfait, notion de pression totale ou partielle.
- Matière des chapitres 6 et 10.
- Existence de réactions possibles dans les deux sens et notion d'équilibre chimique.
- Effets possibles sur l'état d'équilibre chimique d'une modification de la température, de la pression et de la concentration (ou pression partielle) d'un constituant du système (principe de Le Chatelier).
- Notion d'activité relative.
- Loi d'action de masse (loi de Guldberg et Waage) et loi de Van't Hoff.

SAVOIR-FAIRE

- Appliquer le principe de Le Chatelier pour déterminer si, à la suite de la modification d'une variable, le système doit évaluer et dans quel sens.
- Appliquer la loi des équilibres à une réaction possible dans les deux sens, homogène ou hétérogène et calculer la constante d'équilibre.
- Calculer la nouvelle composition à l'équilibre à partir des conditions initiales et inversement.
- Calculer la nouvelle composition à l'équilibre après une modification des conditions d'un état d'équilibre.
- Appliquer la loi de Van't Hoff.

Les données nécessaires se trouvent dans l'Annexe I

Étude qualitative des équilibres chimiques

Exercice 14.1 Notion d'équilibre chimique

La notion d'équilibre est utilisée pour décrire la situation dans laquelle se trouvent des systèmes chimiques étudiés au niveau macroscopique (à notre échelle), en raisonnant sur des quantités de matière mesurables.

Peut-on l'appliquer au niveau microscopique, par exemple pour une réaction pouvant se produire dans les deux sens et se réalisant à partir d'un petit nombre de molécules, ou même une seule molécule de chaque réactif ?

Solution

■ *La question posée renvoie à celle-ci : quelle observation expérimentale fait dire qu'une réaction est possible dans les deux sens et conduit à un équilibre chimique ? La même observation pourrait-elle être faite à propos d'une réaction mettant en jeu une seule molécule de chaque réactif ?*

On dit qu'on est parvenu à un état d'équilibre chimique si la réaction conduit à un mélange dans lequel sont présents à la fois les réactifs initiaux (non entièrement consommés) et les produits, et dont la composition ne varie pas dans le temps. Est-ce possible si, initialement, n'est présente qu'une seule molécule de chaque réactif ?

Prenons un exemple : $H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\ HCl$. Une réaction entre une molécule H_2 et une molécule Cl_2 ne peut pas conduire à la situation caractéristique d'un équilibre chimique : si elle a lieu, il se forme obligatoirement deux molécules HCl en même temps, et il ne reste plus ni H_2 ni Cl_2. Si, ensuite, la réaction opposée a lieu, les deux molécules HCl disparaissent pour donner une molécule H_2 et une molécule Cl_2 ; la réaction ne peut pas être partielle.

Un état d'équilibre ne peut être défini que statistiquement, pour un système comportant un très grand nombre de molécules. Les grandeurs dont il dépend (H, S, G, p, T…) sont par nature macroscopiques et n'ont une valeur définie que pour un très grand nombre de molécules (pensez, par exemple, à la pression ou à la température, qui sont en relation avec l'énergie cinétique moyenne des molécules d'un gaz).

La notion d'équilibre chimique n'a pas de sens au niveau microscopique.

Exercice 14.2 Superposition de deux équilibres chimiques

Après avoir laissé s'établir l'équilibre $H_2\ (g) + I_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ HI\ (g)$, de telle sorte que la composition du mélange des trois gaz ne varie plus dans le temps, on y introduit du deutérium D_2 gazeux (le deutérium D est l'isotope de masse 2 de l'hydrogène, et D_2 a pratiquement les mêmes propriétés chimiques que H_2).

Après un certain temps, on peut mettre en évidence que le mélange gazeux contient aussi de l'iodure de deutérium DI et des molécules mixtes HD. Que prouve cette observation ?

Solution

Dans le réacteur coexistent les trois gaz (H_2, I_2 et HI) du fait de l'équilibre.

$$H_2\ (g) + I_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ HI\ (g)$$

Lorsqu'on ajoute du deutérium, celui-ci réagit avec I_2 de la même façon que le fait H_2. Il s'établit un autre équilibre :

$$D_2\ (g) + I_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ DI\ (g)$$

On peut penser que les molécules formées peuvent aussi réagir entre elles :

$$HI\ (g) + DI\ (g) \rightleftharpoons HD\ (g) + I_2\ (g)$$

La concentration de toutes les espèces présentes en phase gazeuse va évoluer du fait de la réaction qui se produit entre HI et DI. Les deux premiers équilibres vont se déplacer et permettre l'obtention d'un nouvel état d'équilibre entre HI, DI, HD et I_2.

Exercice 14.3 Principe de Le Chatelier

Les équilibres suivants évoluent-ils, et si oui dans quel sens, si on double le volume qui est offert au système ? On appellera *sens 1* celui qui va de gauche à droite et *sens – 1* celui qui va de droite à gauche.

a) $Br_2\ (l) + Cl_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ BrCl\ (g)$
b) $CO\ (g) + Cl_2\ (g) \rightleftharpoons COCl_2\ (g)$
c) $2\ H_2O\ (g) + 2\ Cl_2\ (g) \rightleftharpoons 4\ HCl\ (g) + O_2\ (g)$
d) $2\ COF_2\ (g) \rightleftharpoons CO_2\ (g) + CF_4\ (g)$
e) $H_2O\ (l) + CO_2\ (g) \rightleftharpoons H_2CO_3\ (aq)$
f) $H_2S\ (g) + I_2\ (s) \rightleftharpoons 2\ HI\ (g) + S\ (s)$

Solution

Le principe de Le Chatelier permet de prévoir, qualitativement, les effets d'une variation imposée à la valeur de l'une des variables intensives dont dépend l'état du système. Le volume n'en est pas une, mais la pression en est une. Ce n'est donc pas la modification imposée au volume qui, par elle-même, pourrait provoquer un déplacement de l'équilibre, mais la variation de la pression totale qui en résulte pourrait être la cause d'un déplacement.

Le système réagira *si* un déplacement de l'équilibre peut faire évoluer la pression totale, dans le sens opposé de la variation imposée. Ce paramètre joue essentiellement pour les équilibres auxquels participent des gaz, et si la quantité de gaz varie du fait de la réaction ; dans ce cas, en effet, un déplacement de l'équilibre peut faire varier la pression totale d'une façon significative.

Examinez de ce point de vue les réactions proposées.

Le volume ayant été doublé, la pression totale a été divisée par 2 (à température constante). Les évolutions à attendre sont celles qui feraient ré-augmenter la pression (ce qui ne signifie pas nécessairement la rétablir à sa valeur initiale) en augmentant la quantité de gaz.

Réponses **a**) Sens 1 - **b**) Sens – 1 - **c**) Sens 1 - **d**) Pas d'évolution - **e**) Sens – 1 - **f**) Sens 1.

Exercice 14.4 Déplacement d'équilibre

L'équilibre $HgO\ (s) \rightleftharpoons Hg\ (l) + 1/2\ O_2$ s'étant établi dans un réacteur dont on peut faire varier le volume, quelles seraient les conséquences des interventions suivantes (toutes faites à température constante) ?

a) On ajoute une petite quantité d'oxyde de mercure HgO.
b) On retire une partie du mercure Hg.
c) On ajoute du dioxygène à volume constant.
d) On retire une partie du dioxygène à pression constante (en faisant varier le volume pour que la pression reste constante).

Solution

Seule une modification de la valeur d'une variable intensive peut entraîner une évolution dans un système en équilibre.

La masse ou la quantité de matière sont des variables extensives et la variable intensive qui est en cause ici est l'activité relative (concentration, pression totale ou partielle). Chacune des quatre interventions fait-elle varier l'activité relative de l'un au moins des constituants du système ?

L'activité relative d'un solide pur, ou d'un liquide pur, constituant une phase distincte dans le système, est toujours égale à 1, quelle que soit la quantité de ce solide ou de ce liquide.

L'activité relative d'un gaz est égale au rapport de sa pression (pression totale s'il est seul, ou pression partielle dans un mélange de gaz) et de la pression de référence $p°$.

Conclusions ?

a) et **b**) **Ces interventions n'entraînent aucun déplacement de l'équilibre** (la précision « petite quantité » permet de faire l'hypothèse que le volume libre occupé par la phase gazeuse ne varie pratiquement pas, et donc la pression non plus).

c) Introduire du dioxygène à volume constant fait nécessairement augmenter la pression de la phase gazeuse. **Il en résulte un déplacement vers la gauche**, qui dans ce cas ira jusqu'au rétablissement de la pression à sa valeur initiale.

d) Puisque la pression totale (qui est la pression du dioxygène) ne varie pas, **il ne se produira aucune évolution**.

Exercice 14.5 Influence de la température

Un abaissement de la température provoquerait-il un déplacement des équilibres suivants ? Si oui, dans quel sens ? ($\rightarrow$: sens 1 ; $\leftarrow$: sens – 1)

a) $BaCO_3 \rightleftharpoons BaO + CO_2$ $\Delta_r H_m^o = +\ 269{,}3\ kJ.mol^{-1}$

b) $CO + 3\ H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ $\Delta_r H_m^o = -\ 230\ kJ.mol^{-1}$

c) $CH_3CO_2H + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3CO_2CH_3 + H_2O$ $\Delta_r H_m^o \approx 0$

Solution

La température est une variable intensive. Sa modification peut donc entraîner un déplacement de l'équilibre, si la réaction a un effet sur elle, c'est-à-dire si la réaction est soit endothermique (elle ferait alors baisser la température, dans un système isolé), soit exothermique (elle augmenterait alors la température, dans un système isolé). Il est très rare que l'enthalpie d'une réaction soit nulle, de sorte que la température est pratiquement toujours un facteur de l'équilibre.

Il est facile de conclure, en appliquant le principe de modération.

Si on abaisse la température, la réaction évolue dans le sens où elle la ferait augmenter (dans un système isolé), c'est-à-dire dans le sens où elle est exothermique ($\Delta_r H_m^o < 0$).

Réponses **a)** Sens – 1 - **b)** Sens 1 - **c)** Pas de déplacement.

Exercice 14.6 Addition d'un gaz inerte

On réalise l'équilibre $PCl_5\ (g) \rightleftharpoons PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g)$, à partir d'une mole de PCl_5, dans un réacteur dont le volume peut varier, porté à 500 °C. Puis on y

introduit une mole d'argon (gaz inerte qui ne réagit avec aucun des constituants du système), préalablement porté à 500 °C.
Cette addition provoque-t-elle un déplacement de l'équilibre, et si oui dans quel sens,
a) Si le volume du réacteur est maintenu constant ?
b) Si la pression totale y est maintenue constante ?

Solution

■ *L'énoncé indique ce qui ne varie pas, mais toutes les variables définissant l'état du système ne peuvent pas rester constantes. Dans chaque cas, quelle est celle qui varie ? D'autre part, toutes les données sont-elles utiles ?*

Si l'addition d'un gaz supplémentaire se fait à volume constant, la pression totale commence nécessairement par augmenter. Mais il s'agit de savoir si, ensuite, elle se maintient à sa nouvelle valeur.

Pour que l'addition ait lieu sans que la pression varie, il faut nécessairement laisser augmenter le volume. Mais le système reste-t-il ensuite dans l'état où cette intervention l'a mis ?

La valeur de la température n'a pas d'intérêt ; ce qui est important, c'est que la température ne change pas.

La quantité initiale de PCl_5, n'est pas non plus une donnée à prendre en compte ; il s'agit de discuter de l'éventualité d'une cessation d'équilibre (Q devenant différent de K), et ni Q, ni K ne dépendent de cette quantité. De même, puisque la réponse à donner est qualitative, la quantité d'argon ajoutée est indifférente.

Toutes les données numériques sont donc inutiles (données parasites).

a) La pression totale augmente évidemment. Si on l'avait fait augmenter en diminuant le volume dont dispose le mélange gazeux, l'éventualité d'un déplacement de l'équilibre pourrait être prévue par le principe de Le Chatelier [*Ex. 14.13*]. Mais, puisqu'on a introduit un autre gaz, la pression totale n'est pas la variable à considérer et il faut examiner la situation du point de vue des pressions partielles. Celles de PCl_5, PCl_3 et Cl_2 varient-elles ?

Dans l'affirmative, il faudra déterminer si leurs variations font augmenter ou diminuer le quotient de réaction Q (la constante d'équilibre K restant par ailleurs constante, puisque la température ne varie pas).

L'addition du gaz inerte à volume constant ne fait pas varier les pressions partielles des trois gaz déjà présents (il y a toujours la même quantité de gaz dans le même volume). Par conséquent Q ne varie pas et **il n'y a pas de déplacement d'équilibre**.

b) Les pressions partielles des trois gaz participant à l'équilibre diminuent (comme si l'on avait augmenté autant le volume, sans introduire d'argon). Le quotient de réaction dont l'expression est :

$$Q = \frac{(p_{Cl_3}/p^o)(p_{Cl_2}/p^o)}{(p_{PCl_5}/p^o)}$$

diminue donc (numérateur du deuxième degré et dénominateur du premier degré [*Ex. 14.13*]), et il se produit un **déplacement vers la droite** pour le rétablir à sa valeur antérieure (le rendre de nouveau égal à K).

Étude quantitative des équilibres chimiques

Exercice 14.7 Conditions thermodynamiques de l'équilibre

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses?
A. Si $\Delta_r G_m^o$ est positif, la réaction ne peut pas avoir lieu.
B. L'état d'équilibre est atteint lorsque $\Delta_r G_m^o$ devient nul.
C. Si, pour une réaction pouvant se faire dans les deux sens, $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ est positif, aucune réaction n'est possible.
D. Si la constante d'équilibre est supérieure à 1, la transformation de l'ensemble des réactifs pris dans leur état de référence en l'ensemble des produits pris dans leur état de référence est possible.
E. Toutes les réactions sont par nature, possibles dans les deux sens.

Solution

Voici (à toutes fins utiles) quelques rappels.

- $\Delta_r G_m^o$ est la différence d'enthalpie libre entre l'ensemble des réactifs produits dans leur état de référence en l'ensemble des produits pris dans leur état de référence. Le fait de se référer à des réactifs et à des produits suppose que la réaction est considérée dans un sens déterminé (auquel est associé le signe de $\Delta_r G_m^o$).
- $\partial G/\partial \xi$ est la différence d'enthalpie libre entre les réactifs et les produits mélangés (donc non purs).

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_n^o + RT \ln Q$$

Q est le quotient de réaction qui tient compte des activités relatives des constituants dans le mélange.

- À l'équilibre $Q = K$ et $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = \Delta_r G_m^o + RT \ln K = 0$, d'où $\Delta_r G_m^o = -RT \ln K$.
- Hors d'équilibre, $Q \neq K$ et $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K}$.

Le signe de $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$, et le sens de l'évolution spontanée, dépendent de la valeur de Q : positif et évolution de droite à gauche si $Q > K$, négatif et évolution de gauche à droite si $Q < K$).

A. Si $\Delta_r G_m^o$ est positif, la transformation de l'ensemble des réactifs en l'ensemble des produits n'est pas possible. Mais cela n'interdit pas qu'elle puisse avoir lieu dans d'autres conditions ($(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ peut-être négatif même si $\Delta_r G_m^o$ est positif, à la condition que $Q < K$).

B. $\Delta_r G_m^o$ ne dépend pas de la progression de la réaction. C'est une donnée *a priori* concernant une réaction, calculable à partir des G_m^o des réactifs et des produits, et il **ne peut devenir nul**. C'est $(\partial G/\partial \xi)_{T,}$ qui varie au cours de la réaction, et qui est nul à l'équilibre.

C. Si $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ est positif dans un sens, il est négatif dans l'autre. **La réaction opposée de celle pour laquelle $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ a été calculé est possible**.

D. Dans les conditions de référence, $Q = 1$ (puisqu'alors toutes les activités relatives sont égales à 1), $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = \Delta_r G_m^o = -RT \ln K$. Si $K > 1$ $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} < 0$ **la transformation est possible**.

E. Il n'y a pas deux catégories, fondamentalement différentes, de réactions. Toutes sont, du moins en théorie, possibles dans les deux sens.

La distinction faite entre les deux cas repose sur le fait que, pour beaucoup de réactions, l'état d'équilibre correspond à un accomplissement pratiquement total dans l'un des deux sens. Tout dépend de la valeur de $\Delta_r G_m^o$, qui détermine celle de K, et il n'y a pas de réactions impossibles. Pour une réaction de la forme A $\rightleftarrows$ B, la proportion %B/%A à l'équilibre est 60/40 si $\Delta_r G_m^o$, vaut – 1 kJ.mol^{-1}, 98/2 pour – 10 kJ.mol^{-1} et 99,97/0,03 pour – 20 kJ.mol^{-1}. On peut considérer qu'une réaction qui se réalise à 99,9 % ou plus est une réaction totale ; or nombreuses sont celles pour lesquelles $\Delta_r G_m^o$ est très supérieur aux valeurs évoquées ici (par exemple, pour la formation de l'eau à partir de dioxygène et de dihydrogène : – 237 kJ.mol^{-1}). Par contre, pour la réaction de synthèse de l'ammoniac, $N_2 + 3\ H_2 = 2\ NH_3$, qui est un exemple typique de réaction incomplète, $\Delta_r G_m^o$ ne vaut que – 16,5 kJ.mol^{-1}.

Exercice 14.8 Expression du quotient de réaction

Quelle est l'expression du quotient de réaction pour les équilibres suivants :

a) $2\ NO\ (g) + Cl_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ NOCl\ (g)$

b) $MgSO_3\ (s) \rightleftharpoons MgO\ (s) + SO_2\ (g)$

c) $HNO_2\ (aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+\ (aq) + NO_2^-\ (aq)$

d) $2\ NaHCO_3\ (s) \rightleftharpoons Na_2CO_3\ (S) + H_2O\ (g) + CO_2\ (g)$

e) $3\ Fe\ (s) + 4\ H_2O\ (g) \rightleftharpoons Fe_3O_4\ (s) + 4\ H_2\ (g)$

f) $Zn\ (s) + 2\ Ag^+\ (aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}\ (aq) + 2\ Ag\ (s)$

Solution

Pour une réaction de la forme :

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons mM + nN + \ldots$$

le quotient de réaction, dont la valeur à l'équilibre est celle de la constante d'équilibre K, a pour expression

$$Q = \frac{a^m(M)\ a^n(N)}{a^a(A)\ a^b(B)}$$

où a est l'activité relative de chacun des constituants du système, qui peut s'exprimer :

- pour un gaz par le rapport de sa pression partielle à la pression de référence $p°$;
- pour une espèce en solution par le rapport de sa concentration molaire à la concentration de référence c°;
- les solides et les liquides purs ont par définition une activité relative égale à 1, de sorte qu'ils n'apparaissent pas dans le quotient de réaction. Le solvant d'une solution diluée est généralement assimilé à un liquide pur.

a) $\dfrac{(p_{NOCl}/p^o)^2}{(p_{NO}/p^o)^2 \times (p_{Cl_2}/p^o)}$ **b)** $(p_{SO_2}/p°)$ **c)** $\dfrac{[H_3O^+][NO_2]}{[HNO_2]}$

d) $\left(\dfrac{p_{H_2O}}{p^o}\right) \times \left(\dfrac{p_{CO_2}}{p^o}\right)$ **e)** $\dfrac{(p_{H_2}/p^o)^4}{(p_{H_2O}/p^o)^4}$ **f)** $\dfrac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2}$

Constante d'équilibre

Exercice 14.9

La constante d'équilibre K_1 pour l'équilibre

$$N_2O\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ NO\ (g) \qquad (1)$$

vaut 0,97 à 298 K.

a) Sa valeur (K_2) est-elle différente si l'équation stœchiométrique est écrite :

$$2\ N_2O\ (g) + O_2\ (g) \rightleftharpoons 4\ NO\ (g) \qquad (2)$$

b) Quelle serait la constante d'équilibre K_3 associée à l'équation stœchiométrique :

$$4\ NO\ (g) \rightleftharpoons 2\ N_2O\ (g) + O_2\ (g) \qquad (3)$$

c) Si l'on utilise ces constantes d'équilibre pour calculer les pressions partielles des trois gaz à l'équilibre dans des conditions données, trouvera-t-on dans les trois cas des valeurs identiques ?

Solution

a) G est une grandeur extensive, de sorte que $\Delta_r G^o_m$ pour la réaction (2), pour laquelle $|\nu(NO_2)| = 2$ est le double de $\Delta_r G^o_m$ pour la réaction (1), pour laquelle $|\nu(NO_2)| = 1$. Comme $\Delta_r G^o_m = -RT \ln K$ (ou $\ln K = -\Delta_r G^o_m/RT$), $\ln K_2 = 2 \ln K_1$ et $K_2 = K_1{}^2$.

D'une manière générale, **si les nombres stœchiométriques de l'équation stœchiométrique sont multipliés par *n*, la constante d'équilibre est élevée à puissance *n***.

b) Pour la réaction (3), opposée de la réaction (2), $\Delta_r G^o_{m3} = -\Delta_r G^o_{m2}$ et par suite $\ln K_3 = -\ln K_2$, ou encore $\boldsymbol{K_3 = 1/K_2 = 1/K_1^2}$.

c) Pour les réactions (1) et (2), les quotients de réaction s'écrivent :

$$Q_1 = \frac{(p_{NO}/p^o)^2}{(p_{N_2O}/p^o)(p_{O_2}/p^o)^{1/2}} \qquad \text{et} \qquad Q_2 = \frac{(p_{NO}/p^o)^4}{(p_{N_2O}/p^o)^2(p_{O_2}/p^o)}$$

et il apparaît que $Q_2 = Q_1^2$ de même que $K_2 = K_1^2$. Les conditions d'équilibre $Q_1 = K_1$ et $Q_2 = K_2$ sont donc satisfaites pour les mêmes valeurs numériques des pressions partielles. Il en est de même pour la réaction (3), dont le quotient de réaction $\boldsymbol{Q_3 = 1/Q_2}$, de même que $\boldsymbol{K_3 = 1/K_2}$.

En conclusion : à chaque équation stœchiométrique correspond une valeur particulière de K. Mais les conditions de l'équilibre sont toujours les mêmes, si l'on utilise la valeur de K qui est cohérente avec les nombres stœchiométriques et avec le sens dans lequel la réaction est écrite.

Attention ! Il y a là une source possible d'erreurs à laquelle il faut être attentif(ve).

Exercice 14.10

Si les équilibres

$$NH_3 + 5/4\ O_2 \rightleftharpoons NO + 3/2\ H_2O \qquad (1)$$

et

$$NO_2 \rightleftharpoons NO + 1/2\ O_2 \qquad (2)$$

ont respectivement pour constantes d'équilibre K_1 et K_2, quelle serait l'expression, en fonction de K_1 et K_2, de la constante d'équilibre K_3 pour l'équilibre :

$$2\ NH_3 + 7/2\ O_2 \rightleftharpoons 2\ NO_2 + 3\ H_2O \qquad (3)$$

Solution

La valeur des constantes d'équilibre peut être :

- soit déterminée expérimentalement, par une analyse donnant la composition du mélange en équilibre, suivie du calcul de la valeur du quotient de réaction dans ces conditions.
- soit calculée *a priori*,

– à partir de $\Delta_r G^o_m$, calculable de diverses façons,

– ou par combinaison d'équations, comme on peut le faire pour $\Delta_r H^o_m$ ou $\Delta_r G^o_m$.

Pour $\Delta_r H^o_m$ ou $\Delta_r G^o_m$, la valeur recherchée est la somme algébrique des $\Delta_r H^o_m$ ou des $\Delta_r G^o_m$, de chacune des réactions associées pour obtenir l'équation stœchiométrique attendue. En est-il de même pour le calcul de K ?

La situation est mathématiquement différente, puisque la valeur de $\Delta_r G^o_m$ est associée au logarithme de K. À la somme algébrique de deux $\Delta_r G^o_m$ correspond le produit ou le quotient des deux constantes d'équilibres qui leur sont associées :

$$\Delta_r G^o_{m,1} + \Delta_r G^o_{m,2} = -RT\,(\ln K_1 + \ln K_2) = -RT \ln(K_1.K_2)$$

D'autre part, la multiplication d'une équation stœchiométrique par un nombre n entraîne l'élévation de la constante d'équilibre K à la puissance n [*Ex. 14.9*]. Bien entendu, ce procédé de calcul suppose que les constantes d'équilibre soient toutes définies à la même température.

Pour obtenir l'équation stœchiométrique (3), il faut :

- multiplier par 2 l'équation stœchiométrique (1) ($\Delta_r G^o_m$ est multiplié par 2, et K_1 devient K_1^2) ;
- multiplier par 2 et écrire l'équation stœchiométrique de la réaction opposée (2) ($\Delta_r G^o_m$, est multiplié par – 2 et K_2 devient $1/K_2^2$).

$$\begin{array}{lcll}
2\,NH_3 + 5/2\,O_2 & \rightleftharpoons & 2\,NO + 3\,H_2O & K_1^2 \\
2\,NO + O_2 & \rightleftharpoons & 2\,NO_2 & 1/K_2^2 \\
\hline
2\,NH_3 + 7/2\,O_2 & \rightleftharpoons & 2\,NO_2 + 3\,H_2O & \boldsymbol{K_3 = (K_1/K_2)^2}
\end{array}$$

Exercice 14.11

Si les équilibres

$$2\,CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO + O_2 \qquad (1)$$

et

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3 \qquad (2)$$

ont respectivement pour constantes d'équilibre K_1, et K_2, quelle serait l'expression de la constante d'équilibre K_3 de l'équilibre.

$$SO_3 + CO \rightleftharpoons SO_2 + CO_2 \qquad (3)$$

Solution

Les équations stœchiométriques (1) et (2) doivent être divisées par deux et écrites pour les réactions opposées (– 1 et – 2).

$\boldsymbol{K_3 = 1/(K_1K_2)^{1/2}}$.

Exercice 14.12

Si on chauffe le carbure de calcium CaC_2 en présence de diazote, on observe l'équilibre :

$CaC_2\,(s) + N_2\,(g) \rightleftharpoons CaCN_2\,(s) + C\,(s) \qquad (\Delta_r H^o_m = -291\ kJ.mol^{-1})$

À l'air libre, sous la pression de 1 bar, cette réaction donne lieu à un équilibre à 1 400 °C.

a) Quelle est la valeur de sa constante d'équilibre ?

b) Quelle évolution observerait-on en abaissant la température à 1 300 °C ?

Solution

a) Une difficulté (apparente) provient de l'absence de données numériques directement en relation avec K. Commencez par écrire la loi d'action des masses pour cet équilibre, puis réfléchissez aux conditions dans lesquelles il est réalisé ; vous y trouverez une donnée cachée…

$$K = \frac{1}{p_{N_2}/p^o}$$

Pour déterminer K, il suffit de connaître la pression partielle du diazote dans la phase gazeuse avec laquelle les trois solides sont en équilibre. Or, il s'agit de l'air sous la pression totale de 1 bar. La pression partielle du diazote n'est-elle pas dès lors connue?

L'air contient, en volumes donc aussi en quantité, approximativement 80 % de diazote et 20 % de dioxygène. La fraction molaire du diazote y est donc égale à 0,8 et sa pression partielle, sous une pression totale de 1 bar, est $p_{N_2} = 1\ \text{bar} \times 0{,}8 = 0{,}8\ \text{bar}$.

Par suite, $\boldsymbol{K} = 1 / 0{,}8 = \mathbf{1{,}25}$.

b) Une variation de température entraîne une modification de K et, connaissant l'enthalpie de la réaction, on pourrait calculer la valeur de K à 1 300 °C en utilisant la loi de Van't Hoff.

Mais est-il nécessaire de faire ce calcul pour savoir ce qui va se passer si la température est abaissée de 100 °C ?

Tout calcul est effectivement inutile ; compte tenu des conditions particulières dans lesquelles la réaction est effectuée, un raisonnement qualitatif permet d'établir une conclusion quantitative…

Un abaissement de la température doit provoquer un déplacement de l'équilibre dans le sens exothermique (ici le sens 1) par suite d'une augmentation de la valeur de K. Ce déplacement doit s'arrêter lorsque le quotient de réaction est devenu égal à la nouvelle valeur de K.

Dans le cas présent, le nouvel équilibre correspondrait à une diminution de p_{N_2} à la suite de laquelle $1/p_{N_2}$ serait devenu égal à K_{1300}. Ce nouvel état d'équilibre est-il possible ?

Le diazote qui participe à la réaction étant celui de l'air, sa pression partielle ne peut varier. Donc la réduction de la température, et l'augmentation de K qui en résulte, créent un déséquilibre ($Q < K$) que le déplacement dans le sens 1 ne peut faire cesser puisque la valeur de Q est en fait constante (1,25). À 1 300 °C, **la réaction devient totale dans le sens 1** (disparition complète de CaC_2).

Exercice 14.13 Principe de Le Chatelier et loi d'action des masses

Pour prévoir une éventuelle évolution d'un système en équilibre, à la suite d'une modification imposée à la pression totale sous laquelle il se trouve, on

peut s'en remettre au principe de Le Chatelier. Mais on peut aussi utiliser les relations thermodynamiques fondamentales régissant les équilibres.

Comparez ces deux approches, et montrez qu'elles conduisent aux mêmes conclusions, à propos de l'équilibre :

$$2\ NO\ (g) + Cl_2\ (g) \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2\ NOCl\ (g)$$

Solution

Le principe de Le Chatelier prend en compte la variation de la pression totale : son augmentation provoque un déplacement dans le sens qui la fait diminuer, c'est-à-dire ici le sens 1, qui correspond à une diminution de la quantité de gaz.

La loi d'action des masses ignore la pression totale et ne prend en compte que les pressions partielles des constituants gazeux, qui est proportionnelle à la pression totale ($p_i = y_i\, p_T$).

Pour la réaction ci-dessus, elle s'écrit :

$$\frac{(p_{NOCl}/p^o)^2}{(p_{NO}/p^o)^2 \times (p_{Cl_2}/p^o)} = K$$

Supposons que la pression totale double : toutes les pressions partielles doublent aussi, et le quotient de réaction est multiplié par $2^2/(2^2 \times 2) = 1/2$. Pour rétablir l'équilibre, K n'ayant pas varié, Q doit augmenter pour retrouver sa valeur antérieure ; c'est possible par un déplacement dans le sens 1, qui fait augmenter son numérateur et diminuer son dénominateur. La conclusion est la même, mais en outre il est possible de calculer les nouvelles pressions partielles et la nouvelle pression totale.

■ *Comment peut-on généraliser cette forme de raisonnement pour être en mesure de prévoir, compte tenu de la forme de Q, l'effet d'une variation de pression ?*

Dans l'exemple précédent, l'augmentation de la pression totale a fait diminuer la valeur de Q parce que l'exposant du numérateur (2) était inférieur à la somme des exposants du dénominateur ($2 + 1 = 3$) ; il en est ainsi parce que la quantité de gaz diminue lorsque la réaction a lieu dans le sens 1.

Si la somme des exposants est la même au numérateur et au dénominateur, parce que la quantité de gaz ne change pas, une variation de la pression totale ne fait pas varier Q, qui reste égal à K. Il n'y pas de déplacement de l'équilibre.

Si la somme des exposants du numérateur est supérieure à celle du dénominateur, parce que la quantité de gaz augmente lorsque la réaction a lieu dans le sens 1, une augmentation de la pression totale fait augmenter Q, qui devient plus grand que K. Pour rétablir un état d'équilibre, Q doit diminuer, ce qui correspond à un déplacement dans le sens – 1.

Le principe de Le Chatelier prend en compte la pression totale et la loi d'action des masses fait intervenir les pressions partielles. Les prévisions qualitatives sont les mêmes, mais la loi d'action des masses permet seule de connaître quantitativement le nouvel état d'équilibre.

Composition d'un mélange à l'équilibre

Exercice 14.14

La constante de l'équilibre suivant

$$CO\ (g) + H_2O\ (g) \rightleftharpoons CO_2\ (g) + H_2\ (g)$$

a pour valeur 1,43 à 1 000 K.

a) Un mélange formé de 1 mol de CO, 1 mol d'eau, 1 mol de CO_2 et 2 mol de dihydrogène est-il dans un état d'équilibre à 1 000 K ? Sinon, quel est le sens de la réaction qui s'y produit ? Quelle est la composition du mélange en équilibre auquel elle conduit ?
b) Si on réalise la réaction à partir d'un mélange de CO et H_2O, et si on obtient un mélange en équilibre contenant 0,64 mol de CO, 0,14 mol d'eau, 0,36 mol de CO_2 et 0,36 mol de H_2, quelle était la composition du mélange initial des deux réactifs ?

Solution

a) Le critère de l'état d'équilibre est l'égalité du quotient de réaction et de la constante d'équilibre. Cette égalité est-elle réalisée ? La valeur de la pression totale n'étant pas précisée, il n'est pas possible de connaître celle des pressions partielles ; est-ce une difficulté ?

L'expression du quotient de réaction est :

$$Q = \frac{p_{CO_2} \times p_{H_2}}{p_{CO} \times p_{H_2O}} = \frac{y_{CO_2} \cdot p \times y_{H_2} \cdot p}{y_{CO} \cdot p \times y_{H_2O} \cdot p} = \frac{y_{CO_2} \times y_{H_2}}{y_{CO} \times y_{H_2O}}$$

La pression totale p n'intervient pas, et on pouvait le prévoir puisque la réaction ne provoque pas de variation de la quantité de gaz.
Les fractions molaires $y_i = n_i/n_T$ valent :

$$y_{CO_2} = y_{H_2O} = y_{CO} = 1 \text{ mol} / 5 \text{ mol} = 0{,}2 \quad \text{et} \quad y_{H_2} = 2 \text{ mol} / 5 \text{ mol} = 0{,}4$$

de sorte que $Q = 2$.
Puisque Q est plus grand que K, la réaction doit se produire dans le sens – 1, jusqu'à ce que $Q = K = 1{,}43$. Le tableau suivant résume la situation initiale et la situation finale.

	CO +	H_2O ⇌	CO_2 +	H_2
État initial	1 mol	1 mol	1 mol	2 mol
Équilibre	1 mol + ξ_{-1}	1 mol + ξ_{-1}	1 mol – ξ_{-1}	2 mol – ξ_{-1}

L'équilibre sera atteint lorsque ξ_{-1} aura la valeur qui vérifie la relation

$$\frac{(1 \text{ mol} - \xi_{-1}) \cdot (2 \text{ mol} - \xi_{-1})}{(1 \text{ mol} + \xi_{-1})^2} = K = 1{,}43$$

On trouve $\xi_{-1} = 0{,}096$ mol et le système tend donc vers la composition suivante :
CO : 1,096 mol **H_2O : 1,096 mol** **CO_2 : 0,904 mol** **H_2 : 1,904 mol.**
b) Il n'est pas nécessaire d'utiliser un raisonnement thermodynamique, et il suffit de considérer la stœchiométrie de la réaction.
La formation de 0,36 mol de chacun des deux produits correspond à la consommation de 0,36 mol de chacun des réactifs. Les quantités initiales étaient donc :

$$n_I(CO) = 0{,}64 \text{ mol} + 0{,}36 \text{ mol} = \mathbf{1 \text{ mol}} \qquad n_I(H_2O) = 0{,}14 \text{ mol} + 0{,}36 \text{ mol} = \mathbf{0{,}5 \text{ mol}}$$

Exercice 14.15

On introduit dans un réacteur de 10 litres, qu'on porte ensuite à 1 000 K, 1 mol de monoxyde de carbone CO et 100 g d'oxyde de fer Fe_3O_4. On obtient l'équilibre :

$$Fe_3O_4\,(s) + CO\,(g) \rightleftharpoons 3\,FeO\,(s) + CO_2\,(g)$$

dont la constante d'équilibre, à cette température est 1,1.

a) Quelle est la composition de la phase gazeuse lorsque le système n'évolue plus ?

b) Quelles sont alors les pressions partielles des deux gaz ?

Solution

a) L'application de la loi d'action des masses à cette réaction donne la relation

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = K = 1{,}1$$

Par ailleurs $$p_{CO_2} + p_{CO} = p_T$$

et la pression totale p_T se calcule facilement, puisque la quantité totale de gaz reste égale à 1 mol :

$$p_T = n_T RT/V = 1\text{ mol} \times 8{,}314\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times 1\,000\text{ K} / 10.10^{-3}\text{ m}^3 = 8{,}3\text{ bar}$$

On trouve alors : $p_{CO_2} = 4{,}3$ bar et $p_{CO} = 3{,}9$ bar

Mais le système peut-il réellement évoluer jusqu'à l'état ainsi décrit, où la phase gazeuse contient (3,9 bar/8,2 bar) = 0,48 mol de CO et (4,3 bar/8,2 bar) = 0,52 mol de CO_2 ?

Ce n'est pas la thermodynamique qui l'en empêcherait, mais tout simplement la quantité initiale de Fe_3O_4. Quelle quantité de Fe_3O_4 représente la masse de 100 g ?

La masse molaire de Fe_3O_4 est 232 g.mol^{-1}, et 100 g correspondent à 0,43 mol. Il ne peut donc pas se former 0,52 mol de CO_2 mais seulement, au maximum 0,43 mol, et il reste 1 mol – 0,43 mol = 0,57 mol de CO. La réaction s'arrête avant que le système ne soit parvenu à l'équilibre thermodynamique, par épuisement de l'oxyde de fer.

La composition finale du système est donc :

$n(Fe_3O_4)$ = **0 mol** $n(CO)$ = **0,576 mol**

$n(FeO) = 3 \times 0{,}43$ mol = **1,29 mol** $n(CO_2)$ = **0,43 mol**.

b) Dans ces conditions, les pressions partielles des deux gaz ne dépendent pas de la constante d'équilibre et se calculent simplement par la loi du gaz parfait :

$$p_{CO} = nRT/V = 0{,}57\text{ mol} \times 8{,}314\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times 1\,000\text{ K} / 10.10^{-3}\text{ m}^3 = \mathbf{4{,}7\text{ bar}}$$

$$p_{CO_2} = nRT/V = 0{,}43\text{ mol} \times 8{,}314\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times 1\,000\text{ K} / 10.10^{-3}\text{ m}^3 = \mathbf{3{,}54\text{ bar}}$$

Leur somme est bien égale à la pression initiale (8,3 bars) qui n'a pas varié.

Exercice 14.16

À 300 K, la constante de l'équilibre

$$N_2O_4\,(g) \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2\,NO_2\,(g)$$

est $K = 0{,}166$. L'état d'équilibre peut être caractérisé par la valeur du coefficient de dissociation,

$$\alpha = \frac{\text{quantité de } N_2O_4 \text{ dissociée}}{\text{quantité initiale de } N_2O_4}$$

a) Quelle est la valeur de α à 300 K,
➤ sous la pression totale de 1 bar ?
➤ sous la pression totale de 0,2 bar ?
b) Sous quelle pression α serait-il égal à 0,99 ?
c) Montrez que la mesure de la densité (par rapport à l'air) du mélange gazeux en équilibre pourrait permettre de connaître la valeur de α.

Solution

■ *Cet exercice a pour objet d'illustrer quantitativement l'influence de la pression sur la position d'un équilibre, la température restant constante. Que peut-on prévoir quantitativement ?*

La réaction dans le sens 1 (dissociation) fait augmenter la quantité de gaz, et le principe de Le Chatelier permet de prévoir qu'une diminution de la pression totale la favorise. On peut donc s'attendre à un coefficient de dissociation plus grand à 0,2 bar qu'à 1 bar ; le calcul doit permettre de le vérifier.

On ne sait rien de la quantité de matière impliquée dans la réaction, mais on ne cherche que la valeur du rapport entre quantité dissociée et quantité initiale.

	N_2O_4	$\rightleftharpoons$ $2\ NO_2$	n_T
État initial	n_0	0	n_0
Équilibre	$n_0 - \xi$	$2\ \xi$	$n_0 + \xi$

Il faut établir une relation entre α, K et p, qui permettra de calculer α, puisque K et p sont connus. La base de départ ne peut être que la loi d'action des masses :

$$\frac{(p_{NO_2}/p^o)^2}{(p_{N_2O_4}/p^o)} = K$$

en y remplaçant les pressions partielles par leurs expressions en fonction de α :

$$p_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}p \qquad \text{et} \qquad p_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}p$$

On peut ainsi établir la relation $4\ \alpha^2 p = K\ (1 - \alpha^2)$, d'où l'on tire :

$$\alpha = \left(\frac{K}{4p + K}\right)^{1/2}$$

et on trouve :

pour p = 1 bar …… α = 0,20 **pour p = 0,2 bar …… α = 0,41.**

Il se vérifie donc que l'équilibre se déplace dans le sens 1 lorsque la pression est diminuée.

b) La même relation permet de calculer la pression p pour laquelle $\alpha = 0{,}99$; on trouve $\boldsymbol{p = 8{,}5.10^{-4}}$ **bar**. La réaction ne serait strictement totale que sous une pression nulle (avec $\alpha = 1$, on trouve $p = 0$) ce qui physiquement n'a pas de sens. Mais elle est pratiquement totale sous une pression de l'ordre de 10^{-4} bar.

c) La densité des gaz par rapport à l'air est donnée par la relation $d = M/29$ g.mol^{-1}, où M est la masse molaire. Dans le cas présent, il s'agit de la masse molaire apparente du mélange gazeux

(masse de 22,4 litres, à 0 °C et sous 1 atm), qui correspond à la moyenne pondérée des masses molaires des deux constituants, compte tenu de la composition du mélange. Mais on peut la calculer plus simplement :

Une mole de N_2O_4 (M = 92 g.mol^{-1}) donne au total, à l'équilibre une quantité ($n_0 + \xi$) de N_2O_4 et de NO_2, dont la masse totale est toujours 92 g ; la masse molaire moyenne de ce mélange est donc 92 g.mol^{-1}, et on peut écrire, pour le mélange :

$$\frac{92}{1+\alpha} = 29\ \text{d} \qquad \text{ou encore} \qquad \alpha = \frac{92}{29\ \text{d}} - 1 = \frac{3{,}17}{\text{d}} - 1$$

Exercice 14.17

La pentachlorure de phosphore PCl_5, se dissocie en donnant PCl_3 et Cl_2 :

$$PCl_5\ (g) = PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g)$$

et la constante d'équilibre de cette réaction vaut 1,8 à 250 °C.

a) On porte 1,5 mol de PCl_5 à 250 °C, sous une pression constante de 1 bar. Quelles sont les pressions partielles des trois gaz à l'équilibre ?

b) On chauffe à 250 °C, 0,7 mol de PCl_5 dans une enceinte de 5 litres initialement vide. Quelle est la valeur de son coefficient de dissociation ?

c) On porte à 250 °C un mélange de 1,5 mol de PCl_5 et 1 mol de Cl_2, sous la pression constante de 1 bar. Quelles sont les pressions partielles des trois gaz à l'équilibre ? Quel volume occupent-ils ?

Solution

Les trois questions reposent sur l'application de la loi d'action des masses à cet équilibre :

$$\frac{p_{PCl_3} \times p_{Cl_2}}{p^o \times p_{PCl_5}} = K = 1{,}8\ (\text{à } 250\ °\text{C})$$

La température est la même dans les trois situations évoquées et la valeur de K sera donc toujours la même.

a) Puisque PCl_3 et Cl_2 sont produits par la réaction en quantités égales.

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2}$$

D'autre part,

$$p_{PCl_5} + p_{PCl_3} + p_{Cl_2} = 1\ \text{bar}$$

Il est donc facile de ramener le problème à une seule inconnue :

$$\frac{p^2_{Cl_2}}{1\ \text{bar} - 2p_{Cl_2}} = 1{,}8\ p^o$$

$$p^2_{Cl_2} + 3{,}6\ p_{Cl_2}\ p^\circ - 1{,}8\ p^\circ = 0$$

La résolution de cette équation donne p_{Cl_2} = 0,44 bar, d'où :

$$\boldsymbol{p_{Cl_2} = p_{PCl_3} = 0{,}44\ \text{bar}} \qquad \text{et} \qquad p_{PCl_5} = 1\ \text{bar} - 2\ p_{Cl_2} = \mathbf{0{,}12\ bar}$$

b) Le coefficient de dissociation α est la valeur du rapport

$$\alpha = \frac{\text{quantité de } p_{Cl_5} \text{ dissociée}}{\text{quantité initiale de } p_{Cl_5}}$$

Dans cette deuxième expérience, le volume du réacteur étant fixe, la pression totale doit augmenter et sa valeur devra être exprimée en fonction de α.

La situation peut se résumer ainsi :

	PCl_5	$\rightleftharpoons$	PCl_3 +	Cl_2	n_T
État initial	0,7 mol		0	0	0,7 mol
Équilibre	0,7 mol – ξ		ξ	ξ	0,7 mol + ξ

L'expression de la constante d'équilibre devient :

$$K = \frac{\left(\dfrac{0{,}7\ \alpha}{0{,}7\ (1+\alpha)}\right)^2 p_T^2}{\dfrac{0{,}7\ (1-\alpha)}{0{,}7\ (1+\alpha)}\, p_T} = \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)}\, p_T$$

Comme $\quad p_T = n_T \dfrac{RT}{V} = 0{,}7 \text{ mol } (1+\alpha) \dfrac{8{,}314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 523 \text{ K}}{5.10^{-3} \text{ m}^3} = 6\ (1+\alpha)$

$$K = \frac{6\ \alpha^2}{1-\alpha} = 1{,}8 \qquad \text{d'où} \qquad 6\ \alpha^2 + 1{,}8\ \alpha - 1{,}8 = 0$$

On trouve ainsi : α = **0,42** (et p_T = 8,5 bar).

c) La troisième expérience se réalise, comme la première, sous la pression constante de 1 bar mais une certaine quantité de Cl_2 est présente dès le début, avec PCl_5, avant que la réaction n'ait eu lieu. Quelle différence peut-on prévoir entre l'état d'équilibre qui sera ainsi obtenu et celui auquel a conduit la première expérience ?

La présence initiale de Cl_2, aura la même conséquence que si on en avait introduit la même quantité après que l'équilibre se soit établi. Le principe de Le Chatelier permet de prévoir que, dans ces conditions, la dissociation de PCl_5 sera moins complète.

	PCl_5	$\rightleftharpoons$	PCl_3 +	Cl_2	n_T
État initial	1,5 mol		0	1 mol	2,5 mol
Équilibre	1,5 mol – ξ		ξ	1 mol + ξ	2,5 mol + ξ

$$K = \frac{\dfrac{\xi}{2{,}5 \text{ mol} + \xi}\, p_T \times \dfrac{1 \text{ mol} + \xi}{2{,}5 \text{ mol} + \xi}\, p_T}{\dfrac{1{,}5 \text{ mol} - \xi}{2{,}5 \text{ mol} + \xi}\, p_T} = \frac{\xi(1 \text{ mol} + \xi)}{(2{,}5 \text{ mol} + \xi)(1{,}5 \text{ mol} - \xi)}\, p_T = 1{,}8$$

On en tire : $\quad 2{,}8\ (\xi/\text{mol})^2 + 2{,}8\ (\xi/\text{mol}) - 6{,}75 = 0 \quad$ et $\quad \xi = 1{,}13$ mol.

Par conséquent :

$$n_{PCl_5} = 0{,}37 \text{ mol} \qquad n_{PCl_3} = 1{,}13 \text{ mol} \qquad n_{Cl_2} = 2{,}13 \text{ mol} \qquad n_T = 3{,}63 \text{ mol}$$

Les fractions molaires n_i/n_T des trois gaz sont :

$$y_{PCl_5} = 0{,}10 \qquad y_{PCl_3} = 0{,}31 \qquad y_{Cl_2} = 0{,}59$$

et les pressions partielles leurs sont numériquement égales, puisque la pression totale est 1 bar :

$$p_{PCl_5} = \mathbf{0{,}10\ bar} \qquad p_{PCl_3} = \mathbf{0{,}31\ bar} \qquad p_{PCl_2} = \mathbf{0{,}59\ bar}$$

Le volume occupé par le mélange est :

$$V = \frac{nRT}{P} = 3{,}63\ \text{mol} \times \frac{8{,}314\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 523\ \text{K}}{10^5\ \text{Pa}} = \mathbf{155{,}7\ L}$$

On trouve que dans ces conditions, la pression partielle de PCl_5 est plus petite que dans la première expérience, où elle était égale à 0,12 bar. Cette constatation peut, à première vue, paraître contradictoire avec la prévision faite plus haut que la présence de dichlore dans l'état initial doit contrarier la dissociation de PCl_5 : puisque la quantité initiale de PCl_5 est la même dans les deux cas, s'il en reste plus sa pression partielle devrait être plus grande. Comment répondre à cette objection ?

Les deux pressions partielles qui ont été calculées ne sont pas représentatives des quantités de PCl_5, n_{PCl_5}. En effet, elles sont égales à $p_T(n_{PCl_5}/n_T)$ et n_T n'a pas la même valeur dans les deux équilibres, en raison de l'addition de dichlore en plus dans la dernière expérience.

Pour vérifier que PCl_5 est moins dissocié dans le deuxième cas, il faut comparer les deux coefficients de dissociation α.

- *1re expérience (Question a)* : Dans l'état initial $n_0 = 1{,}5$ mol de PCl_5 se trouve sous la pression de 1 bar, et à l'équilibre $n_{éq}$ mol se trouve sous la pression partielle de 0,12 bar ; on peut donc écrire :

$$\frac{n_0}{n_{éq}} = \frac{p_0}{p_{éq}} = \frac{1}{0{,}12} \qquad \text{d'où} \qquad n_{éq} = 0{,}18\ \text{mol}$$

et

$$\alpha = \frac{1{,}5 - 0{,}18}{1{,}5} = 0{,}88$$

- *2e expérience (Question c)* : $n_{éq} = 0{,}37$ et $\alpha = 0{,}75$

On vérifie donc bien que la présence d'une quantité additionnelle de dichlore fait diminuer le taux de dissociation de PCl_5.

La valeur de α calculée dans la question b) ne peut pas être comparée aux deux valeurs précédentes, les conditions étant différentes.

Exercice 14.18

On introduit 0,20 mol de chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 gazeux dans un réacteur de 5 litres qui contient déjà une certaine quantité de dioxyde de soufre SO_2, et dans lequel la température est 375 K. La pression initiale est 1,60 bar. Il se produit la réaction $SO_2Cl_2\ (g) = SO_2\ (g) + Cl_2\ (g)$, la pression augmente et se stabilise à 2,40 bar.

a) Quelle est la fraction de SO_2Cl_2 qui a été consommée par la réaction ?

b) Quelle est la constante d'équilibre de la réaction ?

c) En quoi l'état d'équilibre final diffère-t-il si le réacteur ne contient pas de SO_2 dès le début ?

Solution

Analysons méthodiquement le problème [*cf.* Introduction] avant d'entreprendre tout calcul :

1 **2** **3** Au départ, le réacteur contient un mélange SO_2Cl_2–SO_2. On connaît la quantité de SO_2Cl_2, le volume, la pression et la température ; on ne connaît pas la quantité de SO_2, mais on pourrait la calculer.

La pression augmente parce que la réaction qui se produit fait augmenter la quantité de gaz. L'élévation de la pression est d'autant plus grande qu'une plus grande proportion du SO_2Cl_2 initial a participé à la réaction, et par conséquent la valeur de la pression finale (pression totale à l'équilibre) constitue la donnée expérimentale (il n'y en a pas d'autre) qui doit permettre de déterminer cette proportion et, plus largement, la composition du mélange en équilibre.

Cette composition est sous la dépendance de la constante d'équilibre, qui devrait pouvoir en être déduite.

Si le réacteur ne contenait pas du SO_2 dès le début, la réaction pourrait aller plus loin dans le sens 1 (principe de Le Chatelier) et la proportion de SO_2Cl_2 consommée serait plus grande.

4 Les définitions ou les relations impliquées dans la résolution sont :

- la définition du coefficient de dissociation,

$$\alpha = \frac{\text{quantité } SO_2Cl_2 \text{ dissociée}}{\text{quantité initiale de } SO_2Cl_2}$$

Le dénominateur est connu et le numérateur correspond à la quantité de Cl_2 formée (mais pas à celle de SO_2 puisque le réacteur en contenait déjà au départ) ;

- la loi d'action des masses appliquée à cet équilibre,

$$\frac{p_{SO_2} \times p_{Cl_2}}{p^o \times p_{SO_2Cl_2}} = K = ?$$

- la définition de la pression partielle d'un gaz dans un mélange,

$$p_i = p_T \cdot \frac{n_i}{n_T}$$

Le calcul des quantités à l'équilibre n_i permettra de déterminer les pressions partielles correspondantes, et de calculer K.

5 Les étapes de la résolution seront donc :

- *Pour les questions a) et b)*
  1. En préalable, calcul de la quantité initiale de SO_2
  2. Calcul des quantités des trois gaz à l'équilibre
  3. Calcul du coefficient de dissociation
  4. Calcul des pressions partielles à l'équilibre
  5. Calcul de la constante K
- *Pour la question c)*
  6. Calcul des quantités et du coefficient de dissociation

1. Quantité de SO_2 déjà présente dans le réacteur

La pression totale initiale p_0 est la somme de la pression partielle de SO_2Cl_2 et de celle de SO_2 déjà présent :

$$p_0 = p_{SO_2Cl_2} + p_{SO_2} = 1{,}6 \text{ bar}$$

$$p_{SO_2Cl_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{0{,}2 \text{ mol} \times 8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 375 \text{ K}}{5.10^{-3} \text{ m}^3} = 1{,}23 \text{ bar}$$

de sorte que $p_{SO_2} = p_0 - p_{SO_2Cl_2} = 1{,}60 \text{ bar} - 1{,}23 \text{ bar} = 0{,}37 \text{ bar}$

et $$n_{SO_2} = \frac{p_{SO_2} V}{RT} = \frac{0{,}37.10^5 \text{ Pa} \times 5.10^{-3} \text{ m}^3}{8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 375 \text{ K}} = 0{,}06 \text{ mol}$$

2. Quantités à l'équilibre

	SO_2Cl_2 =	SO_2 +	Cl_2	n_T	P_T
État initial	0,20 mol	0,06 mol	0	0,26 mol	1,60 bar
Équilibre	0,20 mol – ξ	0,06 mol + ξ	ξ	0,26 mol + ξ	2,40 bar

V et T étant constants, n_T et p_T sont proportionnels et l'on peut écrire :

$$\frac{p_{éq}}{p_0} = \frac{n_{éq}}{n_0} \quad \text{soit} \quad \frac{2{,}40}{1{,}60} = \frac{0{,}26 \text{ mol} + \xi}{0{,}26 \text{ mol}} \quad \text{d'où} \quad \xi = 0{,}13 \text{ mol}$$

Par conséquent, à l'équilibre, les quantités en présence sont :

$n_{SO_2Cl_2} = 0{,}20 \text{ mol} - 0{,}13 = 0{,}07 \text{ mol}$
$n_{SO_2} = 0{,}06 \text{ mol} + 0{,}13 \text{ mol} = 0{,}19 \text{ mol}$
$n_{Cl_2} = 0{,}13 \text{ mol}$

$n_T = 0{,}39 \text{ mol}$

3. Calcul de α

0,20 mol de SO_2Cl_2 a été placée initialement dans le réacteur, et il en reste 0,07 mol ; donc 0,13 mol a été décomposée (et a donné 0,13 mol de SO_2 qui s'est ajoutée à la quantité initiale, et 0,13 mol de Cl_2) ; **α** = 0,13 mol / 0,20 mol = 0,65 ; **65 %** de la quantité initiale de SO_2Cl_2 ont été consommés.

4. Calcul des pressions partielles à l'équilibre

Les fractions molaires sont :

$y_{SO_2Cl_2} = 0{,}07 \text{ mol} / 0{,}39 \text{ mol} = 0{,}18$
$y_{SO_2} = 0{,}19 \text{ mol} / 0{,}39 \text{ mol} = 0{,}49$
$y_{Cl_2} = 0{,}13 \text{ mol} / 0{,}39 \text{ mol} = 0{,}33$

(vérification : 0,18 + 0,49 + 0,33 = 1,00)

Les pressions partielles sont :

$p_{SO_2Cl_2} = 0{,}18 \times 2{,}40 \text{ bar} = 0{,}43 \text{ bar}$
$p_{SO_2} = 0{,}49 \times 2{,}40 \text{ bar} = 1{,}18 \text{ bar}$
$p_{Cl_2} = 0{,}33 \times 2{,}40 = 0{,}79 \text{ bar}$

5. Calcul de *K*

$$\boldsymbol{K} = \frac{p_{SO_2} \times p_{Cl_2}}{p^o\, p_{SO_2Cl_2}} = \frac{1{,}18 \times 0{,}79}{0{,}43} = \mathbf{2{,}2}$$

c) Ne pas mettre de SO_2 d'avance dans le réacteur, ou en enlever la même quantité du mélange en équilibre obtenu en sa présence, produit exactement le même effet ; mais celui-ci est plus facile à prévoir en se plaçant dans la seconde hypothèse, qui correspond au déplacement d'un état d'équilibre déjà atteint.

Diminuer la pression partielle du SO_2, et par voie de conséquence la pression totale, provoque un déplacement dans le sens 1 (principe de Le Chatelier) ; un peu plus de SO_2Cl_2 se dissocie et la pression totale remonte, mais sa nouvelle valeur reste inférieure à sa valeur antérieure.

6. Calcul des quantités et du coefficient de dissociation

Ces prévisions peuvent se vérifier quantitativement, à partir du tableau suivant :

	SO_2Cl_2 =	SO_2 +	Cl_2	n_T	P_T
État initial	0,20 mol	0	0	0,20 mol	1,23 bar
Équilibre	0,20 mol – ξ	ξ	ξ	0,20 mol + ξ	?

La pression totale à l'équilibre vaut :

$$p_T = 1{,}23 \text{ bar} \times \frac{0{,}2 \text{ mol} + \xi}{0{,}2 \text{ mol}} = 6{,}15 \text{ bar.mol}^{-1} \ (0{,}2 \text{ mol} + \xi)$$

et les pressions partielles sont

$$p_{SO_2Cl_2} = 6{,}15 \text{ bar.mol}^{-1} \ (0{,}2 \text{ mol} + \xi) \frac{0{,}2 \text{ mol} - \xi}{0{,}2 \text{ mol} + \xi} = 6{,}15 \text{ bar.mol}^{-1} \ (0{,}2 \text{ mol} - \xi)$$

$$p_{SO_2} = p_{Cl_2} = 6{,}15 \text{ bar.mol}^{-1} \ (0{,}2 \text{ mol} + \xi) \frac{\xi}{0{,}2 \text{ mol} + \xi} = 6{,}15 \text{ bar} \left(\frac{\xi}{\text{mol}}\right)$$

Le report de ces valeurs dans l'expression de la loi d'action des masses (la constante d'équilibre valant toujours 2,2) permet de calculer la valeur de ξ ; on trouve ξ = 0,14 mol.

Par suite, dans ce nouvel état d'équilibre :

$n_{SO_2Cl_2} = 0{,}06$ mol $\quad n_{SO_2} = n_{Cl_2} = 0{,}14$ mol $\quad n_T = 0{,}34$ mol

$\alpha = (0{,}20 \text{ mol} - 0{,}06 \text{ mol}) / 0{,}20 \text{ mol} = \mathbf{0{,}70}$

$p_T = 2{,}1$ bar $\quad p_{SO_2Cl_2} = 0{,}37$ bar $\quad p_{SO_2} = p_{Cl_2} = 0{,}86$ bar

Exercice 14.19

La constante d'équilibre de la réaction

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftarrows 2\,HI\,(g)$$

vaut 13,4 à 250 °C

a) À cette température, quelle est la proportion molaire (%) d'iodure d'hydrogène HI dans le mélange gazeux en équilibre, pour une réaction effectuée à partir d'un mélange équimolaire de dihydrogène et de diiode ?

b) Dans les mêmes conditions stœchiométriques initiales, à quelle température la proportion de HI dans le mélange à l'équilibre serait-elle 80 % ? À cette température, quelle proportion (%) du diiode initial a-t-elle été consommée ?

c) Le diiode est de loin le plus coûteux des deux réactifs. Pour augmenter son taux de transformation en HI on peut utiliser un excès de dihydrogène. Si, à la température calculée en (b), on utilisait un mélange initial contenant une quantité cinq fois plus grande de dihydrogène que de diiode, quelle serait la proportion de diiode transformée ?

Solution

Ce problème comporte deux types de questions :
➤ Le calcul de la composition d'un mélange à l'équilibre, connaissant les conditions stœchiométriques initiales et la constant d'équilibre (questions a et c). Il s'agit d'une application classique de la loi d'action des masses.
➤ La détermination de la température à laquelle le mélange aurait une composition donnée, connaissant la composition initiale et la constante d'équilibre à une température particulière (250 °C) (question b).
Comment voyez-vous la marche à suivre pour cette détermination ?

À une composition donnée correspond une valeur définie du quotient de réaction. Pour que cette composition soit celle d'un mélange en équilibre, la constante d'équilibre doit avoir la même valeur que ce quotient de réaction imposé. La question posée revient donc à calculer la température à laquelle K a cette valeur, connaissant sa valeur à 250 °C. Il s'agit d'une application de la loi de Van't Hoff.

a) Le tableau de marche est le suivant :

	H_2 +	I_2 ⇌	2 HI	n_T
État initial	1 mol	1 mol	0	2 mol
Équilibre	1 mol – ξ	1 mol – ξ	2 ξ	2 mol

Fixer à 1 mol la quantité initiale de chaque réactif est arbitraire, mais on cherche la proportion de HI dans le mélange et elle est indépendante des quantités initiales (pourvu qu'elles soient égales). D'autre part, le fait de représenter par 2 ξ la quantité de HI n'a pas de rapport avec son coefficient 2 dans l'équation stœchiométrique ; c'est seulement une astuce pour éviter que les autres quantités à l'équilibre (H_2 et I_2) aient une expression fractionnaire, et ainsi simplifier l'expression de la loi d'action des masses. Mais on pourrait la représenter par ξ.

La loi d'action des masses s'écrit :

$$\frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} \times p_{I_2}} = K = 13{,}4$$

D'autre part $\quad p_{HI} = \dfrac{2\,\xi}{2\text{ mol}}\,p_T = \left(\dfrac{\xi}{\text{mol}}\right)p_T \quad$ et $\quad p_{H_2} = p_{I_2} = \dfrac{1\text{ mol} - \xi}{2\text{ mol}}\,p_T$

donc
$$\frac{\xi^2 p_T^2}{\left(\dfrac{1\text{ mol} - \xi}{2}\right)^2 p_T^2} = \frac{\xi^2}{\left(\dfrac{1\text{ mol} - \xi}{2}\right)^2} = 13{,}4$$

et $$\frac{\xi}{\frac{1\ \text{mol} - x}{2}} = \frac{2\,\xi}{1\ \text{mol} - \xi} = (13{,}4)^{1/2} = 3{,}66 \quad \text{d'où} \quad \xi = 0{,}65\ \text{mol}$$

En définitive : $n_{HI} = 2\,\xi = 1{,}30$ mol

$$100\ y(\text{HI}) = (n_{HI} / n_T) \times 100 = (1{,}30\ \text{mol} / 2\ \text{mol}) \times 100 = 65$$

Par ailleurs : $n_{I_2} = 1$ mol – 0,65 mol = 0,35 mol ; **le diiode a été consommé à 65 %**.

b) Si le mélange contient 80 % de HI, n_T ne variant pas et étant toujours égal à 2 mol,

$$n_{HI} = 2\ \text{mol} \times 0{,}8 = 1{,}6\ \text{mol} = 2\,\xi \quad \text{d'où} \quad \xi = 0{,}8\ \text{mol}$$

Le quotient de réaction, sous sa forme précédemment établie, vaut alors :

$$\frac{2\,\xi}{1\ \text{mol} - \xi} = \frac{1{,}6\ \text{mol}}{1\ \text{mol} - 0{,}8\ \text{mol}} = 8 = K^{1/2} \quad \text{et} \quad K = 8^2 = 64.$$

Il reste à déterminer à quelle température $K = 64$. La loi de Van't Hoff fait intervenir l'enthalpie molaire de réaction de référence ; où la trouver ?

La réaction correspond à la formation de HI à partir des corps simples H_2 et I_2. Son enthalpie est donc par définition le double (puisqu'elle donne 2 HI) de l'enthalpie molaire de formation de référence de HI, donnée dans l'annexe I :

$$\Delta_r H^o_m = 2\ H^o_m\,(\text{HI}) = 2 \times 26{,}5\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

L'application de la loi de Van't Hoff

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^o_m}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

avec $K_1 = 13{,}4$ et $T_1 = 523$ K (250 °C), permet de calculer la température T_2 à laquelle $K_2 = 64$; on trouve **600 K** (327 °C).

La quantité restante de diiode $n_{I_2} = 1$ mol – 0,8 mol = 0,2 mol ; **le diiode a été consommé à 80 %**.

c) Le tableau de marche se modifie ainsi :

	H_2 +	I_2 ⇌	2 HI	n_T
État initial	5 mol	1 mol	0	6 mol
Equilibre	5 mol – ξ	1 mol – ξ	2 ξ	6 mol

La loi d'action des masses prend la forme

$$K = \frac{(2\,\xi)^2}{(1\ \text{mol} - \xi)(5\ \text{mol} - \xi)} = 64$$

d'où l'on tire $\xi = 0{,}99$ mol.

La quantité restante de diiode est 1 mol – 0,99 mol = 0,01 mol ; **il est consommé à 99 %** (au lieu de 80 % seulement si le mélange initial est équimolaire).

Par contre, il reste (5 mol – 0,99 mol) = 4,01 mol de dihydrogène, qui n'est donc consommé qu'à 25 %.

Exercice 14.20

L'iodure d'ammonium NH_4I solide est décomposé par chauffage en ammoniac NH_3 et iodure d'hydrogène HI ; l'équation stœchiométrique de cette réaction s'écrit :

$$NH_4I\ (s) = NH_3\ (g) + HI\ (g)$$

Si on place 0,25 mol d'iodure d'ammonium dans un réacteur de 3 litres, préalablement vidé, et porté à 600 K, la pression s'y stabilise à 2,6 bar.

a) Quelle est la constante d'équilibre de cette réaction, à cette température ?

b) Reste-t-il du solide ? Si oui, quelle masse reste-t-il ?

c) Quelle serait la pression totale dans ce réacteur s'il contenait déjà de l'ammoniac, sous une pression de 0,5 bar (à 600 K).

d) Quelle serait la pression totale, à 600 K, dans un réacteur vide de 5 litres, où l'on placerait 0,1 mol de NH_4I ?

Solution

Ce problème présente des ressemblances avec certains des précédents ; il devrait vous permettre de vérifier si vous commencez à acquérir les réflexes qu'appelle ce type de situation.

a) L'expression de la constante d'équilibre est

$$K = (p_{NH_3}/p^\circ) \times (p_{HI}/p^\circ)$$

Comme NH_3 et HI sont produits en quantités égales, leurs pressions partielles sont égales :

$$p_{NH_3} = p_{HI} = p_T/2 = 1{,}3 \text{ bar}$$

et

$$K = (1{,}3)^2 = \mathbf{1{,}69}$$

b) La quantité de NH_3, ou de HI, formée est égale à la quantité de NH_4I qui a disparu. Elle est calculable :

$$n_{NH_3} = \frac{p_{NH_3}\,V}{RT} = \frac{1{,}3.10^5 \text{ Pa} \times 3.10^{-3} \text{ m}^3}{8{,}314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 600 \text{ K}} = 0{,}08 \text{ mol}$$

Il reste donc 0,25 mol – 0,08 mol = 0,17 mol d'iodure d'ammonium, dont la masse molaire est $M = 145$ g.mol^{-1}, soit une masse $m = 145$ g.mol^{-1} × 0,17 mol = **24,6 g**.

c) Si on appelle p les pressions partielles, égales, de NH_3 et de HI formés par la réaction, on a

$p_{NH_3} = 0{,}5 \text{ bar} + p$ et $p_{HI} = p$

et $p_T = (0{,}5 \text{ bar} + p) + p = 0{,}5 \text{ bar} + 2p$

À l'équilibre, $[(0{,}5 \text{ bar} + p)/p^\circ)] \times p/p^\circ = K = 1{,}69$

d'où $(p/p^\circ)^2 + (0{,}5 \text{ bar}) \times p/(p^\circ)^2 - 1{,}69 = 0$

On en tire $p = 1{,}07$ bar, et $p_T = 0{,}5 \text{ bar} + 2\,(1{,}07 \text{ bar}) =$ **2,64 bar**.

■ *Est-il normal de trouver pour* p *une valeur plus faible que dans le premier cas ?*

Si l'ammoniac, au lieu d'être introduit dans le réacteur avant l'iodure d'ammonium l'était après que l'équilibre se soit établi, le résultat serait le même. Or il est clair que cela ferait rétrograder la dissociation (déplacement dans le sens – 1). Le résultat est donc normal.

d) Dans des conditions d'équilibre, les pressions partielles, et par conséquent, la pression totale, ne dépendent ni de la quantité de solide, ni du volume. La dissociation se produit jusqu'à ce que le produit des deux pressions partielles soit égal à K. Mais est-ce possible ici ?

Une seule chose pourrait l'empêcher : qu'il n'y ait pas assez de NH_4I pour que la pression atteigne la valeur d'équilibre ; puisque l'équilibre ne pourrait être atteint, tout le solide disparaîtrait. Comment savoir si c'est le cas ?

La pression partielle d'équilibre de NH_3 (ou de HI) est $p°(K)^{1/2} = 1{,}3\ p°$. Il y correspond, dans le cas présent, une quantité de NH_3 (ou de HI) :

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1{,}3.10^5\ \text{Pa} \times 5.10^{-3}\ \text{m}^3}{8{,}314\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 600\ \text{K}} = 0{,}13\ \text{mol}$$

Or on a placé dans le réacteur seulement 0,1 mol d'iodure d'ammonium ; la pression d'équilibre à 600 K ne peut donc pas être atteinte, et le solide disparaît totalement.

La dissociation totale de 0,1 mol de NH_4I donne 0,2 mol de gaz (0,1 mol de NH_3 et 0,1 mol de HI), et la pression totale sera

$$p_T = \frac{nRT}{V} = \frac{0{,}2\ \text{mol} \times 8{,}314\ \text{JK}^{-1}\ \text{m}^1 \times 600\ \text{K}}{5.10^{-3}\ \text{m}^3} = \mathbf{1{,}97\ bar}$$

Elle est effectivement inférieure à la pression d'équilibre (2,6 bar).

Prévision de l'état d'équilibre

Exercice 14.21

On constate que la décomposition du carbonate de calcium dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$CaCO_3\ (s) = CaO\ (s) + CO_2\ (g)$$

ne se produit pas, à l'air libre, sous 1 atm, au-dessous de 500 °C environ.

a) Quelle est l'origine de ce seuil ? Comment peut-on justifier la valeur de cette température minimale (et le terme « environ » employé à son sujet) ?

b) À partir de quelle température la décomposition à l'air libre du carbonate de calcium est-elle totale ?

(Les données nécessaires se trouvent dans les Annexes I et J).

Solution

L'application de la loi d'action des masses à cet équilibre conduit à une relation particulièrement simple :

$$\frac{p_{CO_2}}{p^o} = K$$

et, comme pour tous les équilibres, l'absence ou l'existence d'une évolution du système est liée à l'égalité, ou la non-égalité, entre le quotient de réaction ($Q = p_{CO_2}/p$) et la constante d'équilibre. L'absence de décomposition au-dessous de 500 °C est équivalente à un déplacement total

de l'équilibre dans le sens – 1, et ceci tendrait à prouver qu'à toute température inférieure à 500 °C Q est supérieur à K.

Comment cela se peut-il, puisque la réaction ne se produit pas, et par conséquent ne donne pas de CO_2 ?

a) L'explication réside dans le fait que l'air contient un peu de CO_2, et que la décomposition n'est possible que si la constante d'équilibre est supérieure à la pression partielle de CO_2 dans l'air. La température-seuil de 500 °C est donc celle où K devient égal à cette pression partielle (qui n'est pas strictement uniforme ni constante dans l'atmosphère, d'où le terme environ). On doit pouvoir retrouver cette température par le calcul, si l'on connaît :

- la proportion de CO_2 dans l'air,
- la valeur de la constante d'équilibre à une température quelconque T_1, à partir de laquelle on peut chercher à quelle température T_2 elle est égale à p_{CO_2} (cette application de la loi de Van't Hoff nécessite la connaissance de l'enthalpie molaire de réaction de référence).

Toutes les données nécessaires se trouvent dans les Annexes I et J.

- *Calcul de* $\Delta_r H^o_m$ [*Ex. 13.10*] :

$$\Delta_r H^o_m = \sum_B \nu(B)\ H^o_m(B)$$

$$\Delta_r H^o_m/\text{kJ.mol}^{-1} = 635{,}1 - 393{,}5 + 1\,206{,}9 \qquad \Delta_r H^o_m = 178{,}3\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

- *Calcul de K, à 298 K :*

$$\Delta_r S^o_m = \sum_B \nu(B)\ S^o_m(B)$$

$$\Delta_r S^o_m/\text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1} = 39{,}7 + 213{,}6 - 92{,}9 \qquad \Delta_r S^o_m = 160{,}4\ \text{J.mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^o_m = \Delta_r H^o_m - T.\Delta_r S^o_m = 1{,}30.10^5\ \text{J.mol}^{-1}$$

$$\ln K_{298} = -\Delta_r G^o_m/RT = -52{,}5 \quad \text{d'où} \quad K = 1{,}58.10^{-23}.$$

- *Calcul de* T_2 :

L'air normal contient 0,03 % en volume de CO_2, dont la fraction molaire est donc 0,0003 (3.10^{-4}) et la pression partielle, sous une pression totale de 1 bar, est $p_{CO_2} = 1 \times 3.10^{-4}$ bar = 3.10^{-4} bar. Il faut donc déterminer la température à laquelle la constante d'équilibre vaut 3.10^{-4}, en utilisant la loi de Van't Hoff :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^o_m}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

avec $K_1 = 1{,}58.10^{-23}$, $K_2 = 3{,}10^{-4}$, $T_1 = 298$ K et $\Delta_r H^o_m = 1{,}78.10^5$ J.mol^{-1}.

On trouve $T_2 = 784$ K (511 °C ≈ 500 °C).

Le blocage de la réaction en-dessous de 500 °C est dû à la présence de CO_2 dans l'air - À 500 °C, $K = p_{CO_2}/p° = 3.10^{-4}$.

b) La pression partielle de CO_2 dans l'air peut être considérée comme invariable pendant la durée de l'expérience, et elle n'est pas affectée par la décomposition du carbonate de calcium. De même qu'elle est toujours supérieure à K en-dessous de 500 °C, elle lui est toujours inférieure au-dessus de 500 °C.

Par conséquent, l'équilibre n'existe qu'à 500 °C (environ, selon la teneur exacte de CO_2 dans l'air), et la décomposition est totale dès que la température dépasse cette valeur.

Exercice 14.22

Si on observe sur une certaine durée l'équilibre

$$NH_4I\ (s) \rightleftarrows NH_3\ (g) + HI\ (g) \qquad (1)$$

établi à 600 K, à partir de 0,25 mol de NH_4I, dans un réacteur de 3 litres [*Ex. 14.20*], on constate une lente variation de la pression totale, due à une dissociation de l'iodure d'hydrogène ; l'équation stœchiométrique de cette dissociation s'écrit :

$$2\ HI\ (g) \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H_2\ (g) + I_2\ (g) \qquad (2)$$

À 600 K la constante d'équilibre de la réaction (1) est égale à 1,69, et celle de la réaction (– 1) $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\ HI$ est égale à 64 [*Ex. 14.19*].

a) Vers quelles valeurs d'équilibre les pressions partielles des quatre constituants gazeux et la pression totale tendent-elles ?

b) Vers quelle valeur la masse restante d'iodure d'ammonium tend-elle?

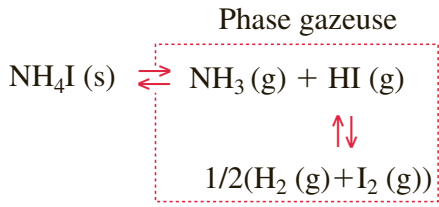
Solution

Analysons méthodiquement la situation (*cf.* Introduction) :

1 **2** L'un des produits de la réaction (1) participe par ailleurs, pour son propre compte, à un autre équilibre (2). On ne peut pas considérer séparément ces deux équilibres, car ils sont interdépendants du fait qu'ils ont un constituant en commun (HI) : la consommation de HI par la réaction (2), jusqu'à ce qu'elle soit parvenue à un état d'équilibre, provoque un déplacement de l'équilibre (1) dans le sens 1.

Il est à noter que l'existence de la réaction (2) augmente le nombre de constituants gazeux (quatre au lieu de trois), mais ne fait pas varier par elle-même la quantité totale de gaz. Cependant, une dissociation supplémentaire de NH_4I ne peut se traduire que par une augmentation globale de la quantité de gaz, et donc par une élévation de la pression (puisque V et T sont constants). L'évolution de pression observée est donc une augmentation.

3 La situation peut se schématiser ainsi :



4 Pour déterminer les quatre pressions partielles inconnues, on ne dispose *a priori* que de deux relations : les deux expressions traduisant l'application de la loi d'action des masses à chacun des deux équilibres (p_{HI} figurant dans les deux). Il faudra donc chercher à exprimer les relations particulières pouvant par ailleurs exister entre elles, notamment du fait de la stœchiométrie des réactions.

Avez-vous remarqué que la constante d'équilibre donnée pour la réaction (2) ne correspond pas au sens dans lequel elle a lieu initialement ? [*Ex. 14.9*].

5 **a**) On peut écrire :

$$\left(\frac{p_{NH_3}}{p^o}\right) \times \left(\frac{p_{HI}}{p^o}\right) = K_1 = 1{,}69$$

et $$\frac{p_{H_2} \times p_{I_2}}{p_{HI}^2} = K_2 = \frac{1}{64} = 1{,}56.10^{-2}.$$

La réaction (2) donne des quantités égales de H_2 et de I_2, de sorte qu'on a toujours $p_{H_2} = p_{I_2}$ et que la seconde de ces expressions devient

$$\frac{p_{H_2}^2}{p_{HI}^2} = 1{,}56.10^{-2} \quad \text{d'où} \quad \frac{p_{H_2}}{p_{HI}} = (1{,}56.10^{-2})^{1/2} \quad \text{et} \quad p_{H_2} = 0{,}125\, p_{HI}$$

D'autre part,

$$p_{NH_3} = p_{HI} + p_{H_2} + p_{I_2} = p_{HI} + 2\, p_{H_2} = p_{HI} + 2\,(0{,}125\, p_{HI}) = 1{,}250\, p_{HI}$$

et l'expression de K_1 devient :

$$K_1 = p_{HI} \times 1{,}250\, p_{HI} = 1{,}250\, p_{HI}^2 = 1{,}69 \quad \text{d'où} \quad p_{HI} = \mathbf{1{,}16\ bar}$$

On en déduit :

$$p_{NH_3} = 1{,}250\, p_{HI} = \mathbf{1{,}45\ bar}$$

et $$p_{H_2} = p_{I_2} = 0{,}125\, p_{HI} = \mathbf{0{,}14\ bar}$$

La pression totale vaut alors,

$$p_T = 1{,}45\ \text{bar} + 1{,}16\ \text{bar} + 0{,}14\ \text{bar} + 0{,}14\ \text{bar} = \mathbf{2{,}89\ bar}$$

b) La quantité de NH_3 dans le mélange en équilibre,

$$n_{NH_3} = \frac{pV}{RT} = \frac{1{,}45.10^5\ \text{Pa} \times 3.10^{-3}\,\text{m}^3}{8{,}314\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 600\ \text{K}} = 0{,}09\ \text{mol}$$

correspond directement à la quantité d'iodure d'ammonium décomposée (la quantité de HI n'y correspond plus, puisqu'une partie a participé à la réaction 2).

Lorsque l'équilibre total se sera établi, il restera donc 0,25 mol – 0,09 mol = 0,16 mol d'iodure d'ammonium, de masse molaire M = 145 g.mol^{-1}, soit 145 g.mol^{-1} × 0,16 mol = 23,2 g.

6 La seule évaluation possible de ces résultats consiste à constater :

- que la pression totale finale trouvée est effectivement supérieure à celle qui correspond à l'équilibre (1) considéré isolément [*Ex. 14.20*] ;
- que la consommation d'une partie de l'iodure d'hydrogène dans la réaction (2) a bien pour effet de déplacer (légèrement) l'équilibre (1) vers la droite : il reste 23,2 g d'iodure d'ammonium solide, au lieu de 24,6 g, [*Ex. 14.20*] ; les deux coefficients de dissociation sont 0,32 et 0,36.

La différence relativement faible entre les deux situations (en tenant compte de la décomposition lente de HI ou en n'en tenant pas compte) s'explique par le fait que la constante d'équilibre K_2 est faible, ce qui signifie que HI ne se décompose en H_2 et I_2 que dans une faible proportion.

Ce chapitre offre essentiellement des exemples d'équilibres en phase gazeuse, mais les chapitres suivants (Chapitres 15, 16 et 17) comportent des exemples divers d'équilibres en solution.

CHAPITRE 15

Transformations chimiques en solution aqueuse – Réactions acidobasiques – Dosages acide-base

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière du chapitre 18 de la 6e édition du Cours de *Chimie physique*.

PRÉALABLES

- Loi d'action des masses appliquée aux équilibres en solution.
- Définition des acides et des bases selon Brönsted et Lowry.
- Notions de couple acidobasique et d'acide ou de base, fort ou faible.
- Définition du p_H des solutions aqueuses.
- Relations entre la constante d'acidité, la concentration et le pH, pour les acides et les bases, forts ou faibles.
- Notion de mélange tampon.
- Réaction de neutralisation (stœchiométrie et dosage ; variation du pH).
- Conductimétrie.

SAVOIR-FAIRE

- Trouver, ou reconnaître, la formule de la base conjuguée d'un acide, ou de l'acide conjugué d'une base.
- Prévoir le sens préférentiel d'évolution d'un équilibre acidobasique, connaissant les constantes d'acidité des deux couples associés.
- Faire l'inventaire des espèces présentes, dans une solution acidobasique et reconnaître leur caractère acide, basique ou indifférent.
- Faire l'inventaire des équilibres auxquels participent ces espèces et des relations qui lient leurs concentrations.
- Calculer les concentrations des diverses espèces présentes dans la solution, connaissant deux grandeurs parmi K_a, c_0 et le pH (méthode algébrique).
- Reconnaître un mélange tampon.
- Raisonner sur la stœchiométrie des réactions de neutralisation.
- Suivre un dosage acide-base par conductimétrie.

Les valeurs des constantes d'acidité (K_a et pK_a) se trouvent dans l'annexe K.
La concentration de référence, c°, a pour valeur 1 mol/L.
Le rapport c/c°, représenté par le symbole [ ], exprime la valeur de la concentration molaire en mol/L.

Exercice 15.1 Couple acidobasique

Parmi les espèces suivantes, quelles sont celles qui constituent des couples acidobasiques ? Dans ces couples, quel est l'acide et quelle est la base ? (représentez-les de la manière habituelle : Acide/Base)

a) NH_3	e) AlH_4^-	i) H_2S	m) H_2O	q) S^{2-}
b) AlH_3	f) NH_2^-	j) HO^-	n) NH_4^+	r) NaOH
c) CH_4	g) NaH	k) CH_3^-	o) Na^+	s) HS^-
d) O^{2-}	h) H_3O^+	l) CH_3^+	p) Cl^-	t) HBr

Rappel : un couple acidobasique est formé d'un acide, donneur potentiel de proton H^+, et de l'espèce qui reste une fois ce proton parti, base conjuguée de l'acide : Acide $\rightleftarrows$ Base + H^+.

Solution

Si l'acide est électriquement neutre, la base conjuguée est un anion :

$BH \rightleftarrows B^- + H^+$ *Exemple* : $HBr \rightleftarrows Br^- + H^+$.

Mais l'acide peut être un cation, et la base conjuguée est alors une molécule :

$BH^+ \rightleftarrows B + H^+$ *Exemple* : $CH_3NH_3^+ \rightleftarrows CH_3NH_2 + H^+$.

Ce peut être aussi un anion, et la base est alors un anion portant une charge plus grande (en valeur absolue) :

$BH^- \rightleftarrows B^{2-} + H^+$ *Exemple* : $HS^- \rightleftarrows S^{2-} + H^+$.

Entre l'acide et la base conjugués d'un couple, un seul proton est en jeu. Si un acide possède deux ou plusieurs H susceptibles d'être cédés, au départ de chacun correspond une base conjuguée distincte et l'on définit autant de couples que cet acide peut fournir de protons :

$BH_2 \rightleftarrows BH^- + H^+$ *Exemple* : $H_2SO_3 \rightleftarrows HSO_3^- + H^+$

puis : $BH^- \rightleftarrows B^{2-} + H^+$ $HSO_3^- \rightleftarrows SO_3^{2-} + H^+$

Maintenant, recherchez tous les couples qui se cachent dans la liste ci-dessus (il y en a 8).

NH_4^+/NH_3	H_2S/HS^-	H_3O^+/H_2O	HO^-/O^{2-}
NH_3/NH_2^-	HS^-/S^{2-}	H_2O/HO^-	CH_4/CH_3^-

AlH_4^- et AlH_3, NaH et Na^+, ainsi que CH_4 et CH_3^+, ne sont pas des couples acidobasiques parce que le passage de l'un à l'autre met en jeu un ion hydrure H^- et non un proton H^+.

Exercice 15.2 Réactions acidobasiques

Les réactions suivantes, qui ont toutes lieu en milieu aqueux, sont-elles des réactions acidobasiques, au sens de Brönsted ? Si oui, écrivez les équations stœchiométriques des deux demi-réactions dont elles résultent.

a) $2\ HCl + Zn\ (s) = ZnCl_2 + H_2\ (g)$

b) $FeCl_2 + 2\ NaOH = Fe(OH)_2\ (s) + 2\ NaCl$
c) $NH_4Cl + NaOH = NH_3 + H_2O + NaCl$
d) $H_2S + Na_2CO_3 = NaHS + NaHCO_3$
e) $CH_3CO_2Na + H_2O = CH_3CO_2H + NaOH$
f) $AgNO_3 + HCl = AgCl\ (s) + HNO_3$
g) $CaC_2\ (s) + 2\ H_2O = C_2H_2 + Ca\ (OH)_2$
h) $NaH\ (s) + H_2O = NaOH + H_2$

Solution

Il n'est pas toujours facile de voir si une réaction est de type acidobasique lorsque son équation stœchiométrique est écrite sous la forme moléculaire. Le mieux est de les écrire sous la forme ionique (en milieu aqueux, les composés ioniques solubles sont dissociés) :

a) $2\ (H^-, Cl^-) + Zn = (Zn^{2+}, 2\ Cl^-) + H_2$
b) $(Fe^{2-}, 2\ Cl^-) + 2\ (Na^+, HO^-) = Fe\ (OH)_2\ (s) + 2\ (Na^+, Cl^-)$
c) $(NH_4^+, Cl^-) + (Na^+, HO^-) = NH_3 + H_2O + (Na^+, Cl^-)$
d) $H_2S + (2Na^+, CO_3^{2-}) = (Na^+, HS^-) + (Na^+, HCO_3^-)$
e) $(Na^+, CH_3CO_2^-) + H_2O = CH_3CO_2H + (Na^+, HO^-)$
f) $(Ag^+, NO_3^-) + (H^+, Cl^-) = AgCl\ (s) + (H^+, NO_3^-)$
g) $(Ca^{2+}, C_2^{2-})\ (s) + 2\ H_2O = C_2H_2 + (Ca^{2+}, 2\ HO^-)$
h) $(Na^+, H^-)\ (s) + H_2O = (Na^+, HO^-) + H_2$

Il reste à examiner si un transfert de proton a lieu entre deux des espèces figurant dans le premier membre de l'équation stœchiométrique. Si oui, le donneur de H^+ est l'acide d'un couple et sa base conjuguée se trouve dans le second membre ; l'accepteur du proton est la base de l'autre couple et son acide conjugué est aussi dans le second membre.

Il ne faut toutefois pas perdre de vue que les deux demi-réactions qu'on met ainsi en évidence sont fictives : elles ne peuvent pas avoir lieu l'une sans l'autre, car un proton ne peut pas être libéré, même provisoirement, dans un milieu mais seulement transféré d'une espèce à une autre à l'occasion d'un contact.

---

a) Réaction d'oxydoréduction (*cf.* Chapitre 17).
b) Réaction de précipitation (*cf.* Chapitre 16).
c) Réaction acidobasique : $NH_4^+ = NH_3 + H^+$ et $HO^- + H^+ = H_2O$
Équation stœchiométrique globale : $NH_4^+ + HO^- = NH_3 + H_2O$
d) Réaction acidobasique : $H_2S = HS^- + H^+$ et $CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$
Équation stœchiométrique globale : $H_2S + CO_3^{2-} = HS^- + HCO_3^-$
e) Réaction acidobasique : $H_2O = HO^- + H^+$ et $CH_3CO_2^- + H^+ = CH_3CO_2H$
Équation stœchiométrique globale : $H_2O + CH_3CO_2^- = HO^- + CH_3CO_2H$
f) Réaction de précipitation.
g) Réaction acidobasique : $2(H_2O = HO^- + H^+)$ et $C^{2-} + 2\ H^+ = C_2H_2$
Équation stœchiométrique globale : $2\ H_2O + C^{2-} = C_2H_2 + 2\ HO^-$
h) Réaction acidobasique : $H_2O = HO^- + H^+$ et $H^- + H^+ = H_2$
Équation stœchiométrique globale : $H_2O + H^- = HO^- + H_2$

Équilibres acidobasiques

Exercice 15.3

Dans quel sens évoluent préférentiellement les systèmes suivants, en milieu aqueux (quelles sont, à l'équilibre, les espèces dominantes ?) :

a) $CN^- + NH_3 \rightleftarrows HCN + NH_2^-$

b) $SO_4^{2-} + CH_3COOH \rightleftarrows HSO_4^- + CH_3COO^-$

c) $H_2S + CO_3^{2-} \rightleftarrows HS^- + HCO_3^-$

d) $HO^- + NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H_2O$

e) $HCOOH + H_2O \rightleftarrows HCOO^- + H_3O^+$

(Les données nécessaires se trouvent dans l'Annexe K).

Solution

Un équilibre acidobasique peut se schématiser par l'équation stœchiométrique :

$$\text{Acide 1} + \text{Base 2} = \text{Base 1} + \text{Acide 2} \qquad (1)$$

1 et 2 désignant les deux couples acidobasiques.

Si l'acide 1 est le plus fort des deux acides, la base 2 est nécessairement la base la plus forte, et la réaction, évolue préférentiellement dans le sens 1 (→), qui produit les deux espèces les plus faibles. Mais si l'acide 2 est le plus fort, le même raisonnement conduit à la conclusion opposée.

Les espèces dominantes sont donc les produits de la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte. Pour savoir dans quel sens l'équilibre évolue préférentiellement, il suffit alors de savoir quel est le plus fort des deux acides : c'est celui du couple dont la constante d'acidité K_a est la plus grande (ou dont le pK_a est le plus petit).

Exemple : $NH_3 + HBr \underset{\leq 1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} NH_4^+ + Br$

K_a (NH_4^+/NH_3) = 5,7.10^{-10} et K_a (HBr/Br) = 1,0.10^9. HBr est donc l'acide le plus fort, et NH_3 la base la plus forte, et la réaction a lieu préférentiellement dans le sens 1 ; on peut même penser qu'elle doit être quasi totale, étant donné la très grande différence entre les deux constantes d'acidité.

Mais on pourrait élever une objection : les constantes K_a étant définies à partir de la réaction du couple en question avec le couple H_3O^+/H_2O, a-t-on le droit de les utiliser pour une réaction entre deux couples quelconques ?

S'agissant de réactions qui ont lieu dans l'eau, le transfert de proton de l'acide d'un couple à la base de l'autre est assuré par l'intermédiaire des ions H_3O^+, qui servent de transporteurs. Autrement dit, l'équation stœchiométrique ci-dessus est la somme de deux équations stœchiométriques :

$$HBr + H_2O \rightleftarrows Br^- + H_3O^+ \qquad K_1 = K_a\,(HBr/Br^-)$$

et

$$NH_3 + H_3O^+ \rightleftarrows NH_4^+ + H_2O \qquad K_2 = 1/K_a\,(NH_4^+/NH_3)$$

$$NH_3 + HBr \rightleftarrows NH_4^+ + Br^- \qquad K = K_1.K_2 \text{ [\textit{Ex. 14.9 et 14.10}]}$$

La constante d'équilibre de la réaction globale peut donc se déduire des deux constantes d'acidité caractérisant chacun des deux couples :

$$K = K_a\,(HBr/Br^-) \,/\, K_a\,(NH_4^+/NH_3) = 1{,}0.10^9 \,/\, 5{,}7.10^{-10} = 1{,}7.10^{18}.$$

La réaction peut effectivement être considérée comme totale dans le sens 1.

Généralisation de ce résultat : $K_a(1)$ et $K_a(2)$ étant les constantes d'acidité respectives des deux couples 1 et 2 associés dans l'équation stœchiométrique globale (1), si $K_a(1) > K_a(2)$ la constante d'équilibre de la réaction globale est plus grande que 1 et l'équilibre évolue préférentiellement dans le sens 1 : les espèces figurant au second membre de l'équation stœchiométrique (Base 1 et Acide 2) sont les espèces dominantes. Par contre, les espèces figurant au premier membre (Acide 1 et Base 2) sont dominantes si $K_a(1) < K_a(2)$.

Les deux couples associés dans chacune des réactions proposées sont faciles à identifier, et leurs constantes d'acidité se trouvent dans l'Annexe K.

En conclusion, le sens de réaction préférentiel est : **a**) Sens – 1 - **b**) Sens – 1 - **c**) Sens 1 - **d**) Sens 1 - **e**) Sens – 1.

Exercice 15.4

Quelles sont les espèces, moléculaires ou ioniques, présentes dans les solutions aqueuses des composés suivants ? Peut-on dire *a priori* si ces solutions sont neutres, acides ou basiques ?

a) Kl b) $NaNO_2$ c) NH_4CN d) NH_4NO_3

Solution

Les ions qui résultent de la dissociation du soluté se trouvent en présence de molécules d'eau, ainsi que des ions H_3O^+ et HO^- qui existent toujours dans l'eau par suite de son autodissociation. Il faut examiner s'il existe des interactions de type acidobasique entre certaines de ces espèces, et de quelle façon elles pourraient modifier le rapport $[H_3O^+]/[HO^-]$ dont dépend le caractère neutre, acide ou basique de la solution. Plus précisément, il faut examiner si les ions du soluté peuvent avoir un comportement acide ou basique.

a) L'ion K^+ ne peut évidemment ni céder, ni fixer un H^+ ; c'est un ion indifférent (du point de vue acidobasique).

L'ion I^- peut avoir un comportement basique et participer à l'équilibre :

$$I^- + H_2O \rightleftharpoons HI + HO^-.$$

Mais HI est un acide très fort ($K_a = 3{,}2.10^9$), et I^- une base très faible, de sorte qu'à l'équilibre il n'y a pratiquement pas de molécules HI dans la solution, qui reste neutre.

b) Na^+, comme K^+, est un ion indifférent.

NO_2^- peut avoir un comportement basique dans l'équilibre :

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + HO^-$$

Comme HNO_2, est un acide faible ($K_a = 6{,}3.10^{-4}$), faiblement dissocié, les ions NO_2^- sont effectivement transformés en molécules HNO_2 dans une proportion importante, et la production simultanée d'ions HO^- rend la solution basique.

La solution contient en définitive les espèces : H_2O, H_3O^+, HO^-, Na^+, NO_2^- et HNO_2.

c) NH_4^+ est un acide faible ($K_a = 5{,}7.10^{-10}$) et CN^- est la base conjuguée de l'acide faible HCN ($K_a = 6{,}0.10^{-10}$). Il s'établit donc les deux équilibres :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

et

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + HO^-$$

Le premier tend à rendre la solution acide, et le second à la rendre basique. Pour évaluer le sens de l'effet global, il faut nécessairement se référer aux valeurs des constantes d'acidité des deux couples ; on peut en effet montrer [*Cours 18.3.1d*] que dans une telle situation $[H_3O^+] = (K_{a1}K_{a2})^{1/2}$ (ou encore $pH = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$). Dans le cas présent, pH = 9,2 et la solution est basique ; elle contient les espèces : H_2O, H_3O^+, HO^-, NH_4^+, CN^- et HCN.

d) L'ion NO_3^- est une base très faible, puisque son acide conjugué HNO_3, est un acide très fort : on peut considérer qu'il n'interagit pas avec l'eau. NH_4^+ est un acide faible, et sa réaction avec l'eau rend la solution acide (voir ci-dessus). Les espèces présentes sont : H_2O, H_3O^+, HO^-, NO_3^-, NH_4^+ et NH_3.

Exercice 15.5

Quelles sont les espèces moléculaires ou ioniques présentes dans les solutions aqueuses des composés suivants ? Peut-on dire *a priori* si ces solutions sont neutres, acides ou basiques ?

a) $NaHCO_3$ b) $NaHSO_4$ c) NaH_2PO_4 d) NaHS

Solution

■ *La cation Na^+, présent dans les quatre composés, est indifférent. Les anions HCO_3^-, HSO_4^-, HPO_4^{2-} et HS^- sont-ils acides ou basiques ?*

Ils sont amphotères, c'est-à-dire à la fois acides et basiques. Ils appartiennent en effet tous à la famille des bases conjuguées résultant de la dissociation progressive d'un diacide (H_2CO_3, H_2SO_4 ou H_2S) ou d'un triacide (H_3PO_4). En solution, ils participent donc simultanément à deux équilibres ; par exemple :

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + HO^-(K_{a1})$$

et

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+(K_{a2})$$

L'une de ces réactions tend à rendre la solution acide et l'autre tend à la rendre basique. Formellement, la situation est comparable à celle d'une solution de deux couples dont les acides sont faibles (par exemple NH_4CN, [*Ex. 15.4*]), et le résultat final dépend des valeurs des deux constantes d'acidité (ou des deux pK_a), puisque $[H_3O^+] = (K_{a1}K_{a2})^{1/2}$ et $pH = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$.

Quelle règle simple à appliquer, à partir de la valeur du produit $K_{a1}K_{a2}$, ou de la somme $pK_{a1} + pK_{a2}$, pourrait-on utiliser pour déterminer si la solution est acide, basique ou neutre ?

La solution est acide si $K_{a1}K_{a2} > 1.10^{-14}$, ou si $(pK_{a1} + pK_{a1}) < 14$ (puisqu'alors $[H_3O^+] > 1.10^{-7}$ et pH < 7). Elle est basique si $K_{a1}K_{a2} < 1.10^{-14}$ ou si $(pK_{a1} + pK_{a1}) > 14$; elle est neutre si $K_{a1}K_{a2} = 1.10^{-14}$ ou si $pK_{a1} + pK_{a2} = 14$.

Les couples concernés dans chacun des quatre cas sont :

a) H_2CO_3/HCO_3^- ($K_a = 1,3.10^{-4}$) et HCO_3^-/CO_3^{2-} ($K_a = 5,0.10^{-11}$). La solution est (légèrement) basique ; elle contient les espèces Na^+, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_3O^+ et HO^-.

b) H_2SO_4/HSO_4^- ($K_a = 1,0.10^9$) et HSO_4^-/SO_4^{2-} ($K_a = 1,0.10^{-2}$). La solution est acide ; elle contient les espèces Na^+, H_2SO_4, HSO_4^-, SO_4^{2-}, H_3O^+ et HO^-.

c) $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ ($K_a = 7,6.10^{-3}$) et $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ($K_a = 6,3.10^{-8}$). La solution est acide ; elle contient les espèces Na^+, H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, H_3O^+ et HO^-.

d) H_2S/HS^- ($K_a = 1,0.10^{-7}$) et HS^-/S^{2-} ($K_a = 1,2.10^{-13}$). La solution est basique ; elle contient les espèces Na^+, H_2S, HS^-, S^{2-}, H_3O^+ et HO^-.

Exercice 15.6 Dilution d'un acide fort et d'un acide faible

a) Si on ajoute de l'eau dans une solution d'un acide fort, dans la nouvelle solution,

➤ la quantité d'ions H_3O^+ est-elle modifiée ? Si oui, dans quel sens ?

➤ la concentration des ions H_3O^+ est-elle modifiée ? Si oui, dans quel sens ?

b) Les réponses à ces deux questions sont-elles les mêmes si l'on ajoute de l'eau dans une solution d'un acide faible ?

Solution

■ *Quelle différence essentielle y a-t-il entre une solution d'acide fort et une solution d'acide faible ?*
L'addition d'eau pourrait-elle, dans les deux cas ou dans l'un deux seulement, avoir un autre effet que celui de diluer les solutions ?

a) Dans sa solution, un acide fort est totalement dissocié ($\alpha = 1$), la réaction $BH + H_2O \rightarrow B^- + H_3O^+$ étant totale (ou quasi totale). **Une addition d'eau ne peut modifier ni la nature, ni la quantité des espèces ioniques en solution**, mais celles-ci se trouvent diluées dans un plus grand volume de sorte que leur concentration *n/V* diminue. En particulier, **$[H_3O^+]$ diminue**.

(Il est vrai que l'eau ajoutée contient des ions H_3O^+, mais leur quantité est négligeable devant celle que contient la solution acide).

b) Dans sa solution, un acide faible n'est que particulièrement dissocié ($\alpha < 1$) car sa réaction avec l'eau conduit à un équilibre : $BH + H_2O \rightleftharpoons B^- + H_3O^+$. L'addition d'eau provoque une dilution générale (toutes les concentrations diminuent) et un déplacement de l'équilibre dans le sens 1, par suite de la diminution de la valeur du quotient de réaction $[B^-]\,[H_3O^+]/[BH]$ qui est la conséquence de cette dilution.

La quantité *n* d'ions H_3O^+ augmente donc, mais que peut-on dire de leur concentration *n/V*, puisque le volume augmente aussi ? Aucune donnée numérique n'étant disponible, il n'est pas possible de faire un calcul, mais il est possible de se faire une opinion sur la base d'un raisonnement purement physique, voire même du simple bon sens…

La concentration des ions H_3O^+ étant à l'origine de l'acidité des solutions, la question revient en définitive à celle-ci : si on dilue une solution acide, devient-elle plus acide ou moins acide, ou bien son acidité ne change-t-elle pas ?

La réponse ne fait pas de doute : **la solution devient moins acide** et l'extrapolation à une dilution infinie, qui ne peut conduire qu'à une solution neutre, le montre bien. Donc, malgré l'augmentation de leur quantité, **la concentration des ions H_3O^+ diminue**.

Exercice 15.7 Neutralisation d'un acide faible

Pour neutraliser 1 litre d'une solution 0,1 M (*) d'acide acétique CH_3CO_2H (acide faible, dont le taux de dissociation dans cette solution est seulement de 1,3 %), quelle quantité de soude faut-il utiliser :

➤ Moins de 0,1 mole ? ➤ 0,1 mole ? ➤ Plus de 0,1 mole ?

(*) 0,1 M = 0,1 mol L^{-1} D'après R. Meyer

Solution

S'il s'agissait d'un acide fort, HCl par exemple, vous n'hésiteriez sans doute pas : il est totalement dissocié, la solution contient autant d'ions H_3O^+ qu'on y a dissous de molécules d'acide ($c(H_3O^+) = 0{,}1$ mol.L^{-1}), et la réaction $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ nécessiterait évidemment 0,1 mole de soude.

Quelle différence introduit le fait que l'acide en solution soit un acide faible ?

En solution aqueuse, l'acide acétique, qui est un acide faible, se dissocie partiellement et donne un équilibre :

$$CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$$

L'ajout d'une solution de soude, qui est une base forte, revient à ajouter des ions Na^+ et des ions HO^-. L'ion Na^+ est un ion indifférent du point de vue acidobasique : il ne sera pas mentionné dans la réaction de neutralisation.

Par contre, les ions HO^- ajoutés neutralisent les ions H_3O^+ :

$$H_3O^+ + HO^- = 2\ H_2O$$

On sait qu'il existe un équilibre puisque l'eau formée se redissocie en ses ions. Toutefois, la réaction de neutralisation est quasiment complète car à l'équilibre (c'est-à-dire à la fin de la réaction) il ne reste plus en solution que des concentrations négligeables :

$$c(H_3O^+) = c(HO^-) = 10^{-7}\ \text{mol.L}^{-1}$$

La disparition des ions H_3O^+ dans la neutralisation entraîne le déplacement total de l'équilibre de dissociation de l'acide acétique : finalement, pratiquement tout l'acide acétique sera dissocié. La réaction de neutralisation de l'acide acétique par la soude, c'est-à-dire par une base forte, est schématisé par l'équation stœchiométrique :

$$CH_3CO_2H + HO^- = CH_3CO_2^- + H_2O$$

La neutralisation complète de l'acide acétique se fera en ajoutant la même quantité d'ions HO^-, c'est-à-dire de soude, que de molécules d'acide acétique. Il faut donc 0,1 mol de soude pour neutraliser 1 litre d'une solution 0,1 M d'acide acétique.

Les calculs de dosages s'effectuent donc toujours sur les concentrations totales d'acides et de bases, qu'ils soient forts ou faibles. Par contre, l'acidité ou la basicité des solutions (leur pH) dépendent de la concentration effective en ions H_3O^+ ou HO^-, compte tenu des coefficients de dissociation.

Exercice 15.8 Neutralisation d'un acide fort par une base forte

> Quel volume d'une solution de soude 0,1 M faut-il ajouter à 1 litre d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M pour que le pH de la solution obtenue soit égal à 1,5 ?

Solution

- *Situation initiale* : l'acide chlorhydrique est un acide fort et la soude une base forte ; ils sont donc tous les deux totalement dissociés dans leurs solutions. Par conséquent, dans la solution acide initiale $c(H_3O^+) = c_0 = 0{,}1$ mol.L^{-1} et dans la solution de soude $c(HO^-) = c_0 = 0{,}1$ mol.L^{-1}. D'autre part, la réaction qui va se produire ($H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2\ H_2O$) fait intervenir mole à mole les deux espèces ioniques.
- *Situation finale* : Le pH de 1,5 qu'on veut obtenir correspond à $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 3{,}2.10^{-2}$, concentration inférieure de ($0{,}1$ mol.L^{-1} – $3{,}2.10^{-2}$ mol.L^{-1}) = $6{,}8.10^{-2}$ mol.L^{-1} à la concentration initiale.

Peut-on en conclure que, pour ramener la concentration des ions H_3O^+ de 0,1 mol. L^{-1}, il faut ajouter à un litre de solution acide $6{,}8.10^{-2}$ mol de soude, quantité contenue dans 0,68 litre de sa solution ?

L'addition de la solution de soude dans la solution acide fait augmenter le pH pour deux raisons : la neutralisation partielle des ions H_3O^+ et l'augmentation du volume de la solution, qui produit un effet de dilution (l'addition d'eau pure ferait de même).

Si l'on ajoute 0,68 L de soude (soit $6{,}8.10^{-2}$ mol d'ions HO^-) dans un litre de solution acide, il reste en solution $3{,}2.10^{-2}$ mol d'ions H_3O^+, non pas dans 1 litre mais dans 1 L + 0,68 L = 1,68 L, d'où $c(H_3O^+) = 3{,}2.10^{-2}$ mol / 1,68 L = $1{,}9.10^{-2}$ mol.L^{-1} et le pH vaut 1,7.

Pour amener le pH à 1,5, il faut donc ajouter moins de soude. Comment calculer la quantité nécessaire ?

Si on ajoute x litre de soude 0,1 M dans 1 litre d'acide 0,1 M, la quantité de soude ajoutée est 0,1 mol.L^{-1} × x et il reste la quantité [0,1 mol – 0,1 mol (x/L)] d'ions H_3O^+ dans la solution obtenue, dont le volume est 1 L + x.

On peut donc écrire :

$$c(H_3O^+) = \frac{n}{V} = \frac{0{,}1\ \text{mol.L}^{-1} - 0{,}1\ \text{mol.L}^{-1}x}{1\ \text{L} + x} = 3{,}2.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$$

d'où l'on tire x = 0,52 L. Compte tenu de l'effet de dilution, il suffit de 0,52 L de soude (et non 0,68 L) pour élever le pH à 1,5.

Exercice 15.9 PH d'une solution d'acides et de bases forts

Quel est le pH final de la solution obtenue en ajoutant successivement à 50 mL d'une solution 0,1 M d'acide bromhydrique HBr :
1) 20 mL d'une solution de soude 0,2 M,
2) 200 mL d'eau pure,
3) 100 mL d'une solution 0,05 M d'acide perchlorique $HClO_4$,
4) 130 mL d'une solution 0,5 M de nitrate de potassium KNO_3,
5) 1 g de potasse KOH solide.

Solution

Faisons d'abord le point sur les composés introduits successivement dans la solution et leurs caractéristiques acidobasiques :

- HBr ($pK_a = -9$) et $HClO_4$ ($pK_a = -8$) sont des acides très forts, totalement dissociés dans leurs solutions, où $c(H_3O^+)$ est donc égal à la concentration molaire initiale en acide.
- NaOH est totalement dissociée dans ses solutions en Na^+ et HO^- ; $c(HO^-)$ y est donc égal à la concentration molaire initiale en soude.
- KOH se dissocie totalement en K^+ et HO^- en se dissolvant dans l'eau ; sa mise en solution produit donc une quantité d'ions HO^- égale à la quantité de KOH dissoute.
- KNO_3 se dissocie en solution en K^+ et NO_3^-, K^+ n'est ni basique ni acide, et NO_3^- est une base extrêmement faible, pratiquement sans interaction avec l'eau (puisque HNO_3 est un acide très fort).

La mise en présence au sein de la même solution d'ions antagonistes H_3O^+ et HO^- donne lieu à la réaction $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2\ H_2O$, qui consomme totalement celui des deux réactifs qui est éventuellement en défaut par rapport à l'autre.

L'addition d'eau produit uniquement un effet de dilution, puisque toutes les dissociations sont déjà totales.

➤ Stratégie

Il serait maladroit de calculer le pH après chacune des cinq additions. La meilleure démarche consiste à :

- calculer les quantités totales d'ions H_3O^+ et HO^- introduites dans la solution ;
- déterminer si l'une de ces espèces est en excès par rapport à l'autre, et quelle quantité il en reste en définitive dans la solution après réaction ;
- calculer le volume total final et la concentration de l'espèce en excès ;
- calculer le pH.

➤ Quantité d'ions H_3O^+

50 mL de HBr 0,1 M (1) contiennent . . . . . $0{,}1\ \text{mol.L}^{-1} \times 50.10^{-3}\ \text{L} = 5.10^{-3}$ mol

100 mL de $HClO_4$ 0,05 M contiennent. . . . . $0{,}05\ \text{mol.L}^{-1} \times 100.10^{-3}\ \text{L} = 5.10^{-3}$ mol

Total . . . . . 1.10^{-2} mol

➤ Quantité d'ions HO^-

20 mL de soude 0,2 M contiennent . . . . . $0{,}2\ \text{mol.L}^{-1} \times 20.10^{-3}\ \text{L} = 4.10^{-3}$ mol

1 g de potasse ($1{,}8.10^{-2}$ mol) donne . . . . . $1{,}8.10^{-2}$ mol

Total . . . . . $2{,}2.10^{-2}$ mol

➤ Bilan

Après la neutralisation, il restera $2{,}2.10^{-2}$ mol – 1.10^{-2} mol = $1{,}2.10^{-2}$ mol d'ions HO^- dans la solution, dont le volume est 50 mL + 20 mL + 100 mL + 200 mL + 130 mL = 500 mL (2) ; $c(HO^-) = 1{,}2.10^{-2}\ \text{mol} / 0{,}500\ \text{L} = 2{,}4.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$

Calcul du pH : $[H_3O^+] = 1.10^{-14} / [HO^-] = 4{,}2.10^{-13}$

$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = \mathbf{12{,}4}$

Exercice 15.10 Mélange de solutions acides et basiques

Un flacon, contenant une solution aqueuse d'un composé qu'on appellera A, a perdu son étiquette. On peut faire les observations suivantes :

➤ La solution obtenue en mélangeant 50 mL de HCl 0,1 M et 50 mL de la solution de A présente un pH de 1,3.

➤ La solution obtenue en mélangeant 50 mL de soude 0,1 M et 50 mL de la solution de A présente un pH de 9.

Ces résultats permettent-ils de savoir si A est un acide ou une base, fort(e) ou faible, ou un composé indifférent (neutre) ?

1. $0{,}1\ \text{M} = 0{,}1\ \text{mol.L}^{-1}$.
2. Le volume de la soude solide est négligeable.

Solution

Commençons par chercher ce qu'on peut faire dire à la première observation : le pH, égal à 1 dans la solution de HCl, augmente, donc $[H_3O^+]$ diminue. Mais ce résultat peut être provoqué par un acide fort (plus dilué que HCl), par un acide faible, par une base ou même par le simple fait de la dilution.

La connaissance du facteur par lequel est divisé $[H_3O^+]$ permettra de réduire le champ des possibilités.

Dans la solution de HCl, $c(H_3O^+) = 1.10^{-1}$ mol.L^{-1}. D'autre part, pH = 1,3 correspond à $\log [H_3O^+] = -1{,}3$ et $c(H_3O^+) = 5.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Le mélange en volumes égaux des solutions de HCl et de A réduit donc $[H_3O^+]$ d'un facteur 2.

Le doublement du volume justifie cette variation et il apparaît donc que la présence de A n'a pas modifié, ni en plus ni en moins, la quantité des ions H_3O^+ déjà présente dans la solution de HCl.

Une base aurait consommé des ions H_3O^+ et un acide fort en aurait apporté. Mais A pourrait être soit un composé neutre, soit un acide faible qui, en présence de l'acide fort HCl, donc d'une concentration élevée en ions H_3O^+, ne se serait pratiquement pas dissocié.

La seconde observation permet-elle de trancher ?

Initialement, dans la solution de soude, $c(HO^-) = 1.10^{-1}$ mol.L^{-1} et dans le mélange $c(HO^-) = 1.10^{-5}$ mol.L^{-1}. Cette réduction de $c(HO^-)$ d'un facteur 10^4 ne peut résulter de la dilution par doublement du volume ; il se produit donc une réaction avec A, consommant des ions HO^-, et A ne peut pas être un composé neutre.

Il ne reste qu'une possibilité : **A est un acide faible**, qui ne s'ionise pas en milieu chlorhydrique, mais qui est neutralisé par la soude (la réaction entre une base forte et un acide faible conduit effectivement à un pH > 7, même au point d'équivalence stœchiométrique).

Exercice 15.11 Solution d'une base faible

Le pH d'une solution 0,15 M d'éthylamine $C_2H_5NH_2$ est trouvé égal à 12,0.

- ➤ Quelle est la valeur de la constante d'acidité du couple $C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$?
- ➤ Quelle est, dans cette solution, la valeur du rapport $[C_2H_5NH_3^+]/[C_2H_5NH_2]$?

Solution

■ *Quelle est la réaction qui a lieu entre l'éthylamine et l'eau, et quelles sont les espèces présentes dans la solution ?*

La valeur du pH indique que l'éthylamine a, en solution dans l'eau, un comportement basique, mais qu'il ne s'agit pas d'une base forte, sinon le pH serait supérieur à la valeur observée. La solution est donc le siège d'un équilibre :

$$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + HO^-.$$

Quelle relation entre la constante K_a, la concentration initiale c_0 et le pH peut-on envisager d'utiliser, compte tenu de la situation ainsi constatée ?

S'agissant d'une base apparemment faible, il est légitime, pour calculer K_a, d'utiliser la relation approchée :

$$pH = 7 + 1/2\ pK_a + 1/2 \log_{10} [c_0]$$

à condition de vérifier *a posteriori* qu'elle peut validement être utilisée.

On trouve $pK_a = 10{,}8$ et $K_a = \mathbf{1{,}6.10^{-11}}$.

Les approximations impliquées par cette relation sont valides si $K_e/K_a\,[c_o] \leq 0{,}01$, or ici $K_e/K_a\,[c_o] = 4{,}2.10^{-3}$

En continuant à faire les approximations usuelles concernant les bases faibles, on peut admettre que :

$$[C_2H_5NH_3^+] = [HO^-] \text{ (en négligeant les ions } HO^- \text{ de l'eau)}$$

et que :

$$[C_2H_5NH_2] = [c_o] - [C_2H_5NH_3^+] \approx [c_O]$$

(en négligeant la concentration en molécules protonées devant c_o.)

Puisque le pH = 12,0, $[H_3O^+] = 1.10^{-12}$ et $[HO^-] = 1.10^{-14} / 1.10^{-12} = 1.10^{-2}$, de sorte que :

$$c(C_2H_5NH_3^+) = 1.10^{-2}\ mol.L^{-1} \qquad c(C_2H_5NH_2) = 0{,}15\ mol.L^{-1}$$

et

$$\frac{[C_2H_5NH_3^+]}{[C_2H_5NH_2]} = \mathbf{6{,}6.10^{-2}}$$

La proportion de molécules protonées, formées par réaction avec l'eau, est 6,6 %. La valeur de ce rapport, inférieur à 0,1, confirme également la validité des approximations faites.

Exercice 15.12 Mélange d'un acide faible et d'un acide fort

Une solution d'acide formique HCOOH (forme acide du couple HCOOH/ $HCOO^-$) a un pH de 2,3.

a) Quelle est la valeur du coefficient de dissociation α dans cette solution ?

b) Si on ajoute 25 mL d'eau pure à 50 mL de cette solution, quelles sont les nouvelles valeurs du pH et de α ?

c) Si on mélange 25 mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,05 M à 50 mL de cette solution, quelles sont les nouvelles valeurs du pH et de α ?

Solution

L'acide formique est un acide faible ($K_a = 1{,}6.10^{-4}$, $pK_a = 3{,}8$) qui se dissocie dans l'eau et donne un équilibre :

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+ \qquad (A)$$

Le degré de dissociation est défini selon :

$$\alpha = \frac{\text{quantité de HCOOH dissociée}}{\text{quantité initiale de HCOOH mise en solution}}$$

Ajouter de l'eau provoque une dilution, qui doit faire augmenter α.

Ajouter un acide fort, comme HCl, c'est-à-dire ajouter des ions H_3O^+, doit faire rétrogader la dissociation et diminuer α.

Il reste à vérifier ces prévisions par le calcul et à leur donner un caractère quantitatif.

a) La concentration de molécules dissociées est égale à $c(H_3O^+)$, qu'on peut déduire du pH :

$$-\log_{10} [H_3O^+] = 2{,}3 \quad \text{d'où} \quad c(H_3O^+) = 5{,}0.10^{-3}\ mol.L^{-1}$$

La concentration initiale c_0 peut se calculer par la relation pH = (pK_a – log[c_0])/2 qui donne 2,3 = (3,8 – log[c_0])/2 d'où $c_0 = 1{,}6.10^{-1}$ mol.L^{-1}.

(Attention : cette relation repose sur des approximations, mais elles sont ici valides, car le rapport $K_a/[c_0] = 1.10^{-3}$; il est donc très inférieur à 0,01).

Par suite,
$$\alpha = \frac{[HCOO^-]}{[c_0]} = \frac{[H_3O^+]}{[c_0]} = \frac{5{,}0.10^{-3}}{1{,}6.10^{-1}} = \mathbf{3{,}1.10^{-2}}$$

3,1 % des molécules initialement mises en solution sont dissociées.

➤ *Variante de calcul* :

$$[HCOO^-] = [H_3O^+] = [c_0]\alpha \qquad [HCOO] = [c_0](1-\alpha) \approx [c_0]$$

$$K_a = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]} = \frac{[c_0]^2.\alpha^2}{c_0} = [c_0].\alpha^2$$

d'où
$$\alpha = (K_a/[c_0])^{1/2} = (1{,}6.10^{-4} / 1{,}6.10^{-1})^{1/2} = 3{,}1.10^{-2}$$

b) Les relations déjà utilisées doivent être de nouveau appliquées, mais les grandeurs connues et inconnues ne sont plus les mêmes : on connaît la concentration mais pas le pH.

➤ Le volume est passé de 50 mL à 75 mL de sorte que la nouvelle concentration vaut :

$$c'_0 = c_0 \times \frac{50 \text{ mL}}{75 \text{ mL}} = \frac{1{,}6.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \times 50 \text{ mL}}{75 \text{ mL}} = 1{,}1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

➤ Le pH se calcule aisément :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log[c'_0]) = \frac{1}{2}(3{,}8 + 0{,}96) = \mathbf{2{,}4}$$

➤ Le coefficient de dissociation est calculable comme dans le cas précédent :

$$\alpha = (K_a / [c'_0])^{1/2} = (1{,}6.10^{-4} / 1{,}1.10^{-1})^{1/2} = \mathbf{3{,}8\ 10^{-2}}$$

La dilution fait effectivement augmenter la proportion de molécules dissociées.

c) Dans le mélange des deux solutions, dont le volume est 75 mL, les concentrations des deux acides sont :

- acide formique : $c'_0 = 1{,}1.10^{-1}$ mol.L^{-1} (comme ci-dessus)
- acide chlorhydriques : $c''_0 = 0{,}05$ mol.L^{-1} × 25 mL/75 mL = $1{,}7.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

Le but est de parvenir à exprimer la loi d'action des masses,

$$K_a = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]} \qquad (1)$$

en remplaçant [HCOO$^-$] et [HCOOH] par leurs expressions en fonction de [c'_0], [c''_0] et [H_3O^+] ; on pourra alors calculer [H_3O^+] et le pH, puis [HCOO$^-$], [HCOOH] et α.

Entre les concentrations des diverses espèces en solution il existe *a priori* les relations suivantes :

➤ Conservation de la matière pour l'acide formique :

$$[HCOOH] + [HCOO^-] = [c'_0] \qquad (2)$$

➤ Neutralité électrique de la solution :

$$[Cl^-] + [HCOO^-] + [HO^-] = [H_3O^+] \qquad (3)$$

où, [HO$^-$] étant négligeable devant les autres concentrations dans une solution acide,

$$[HCOO^-] = [H_3O^+] - [Cl^-] = [H_3O^+] - [c''_0] \qquad (4)$$

En tenant compte de la relation (4), la relation (2) peut s'écrire :

$$[HCOOH] = [c'_0] - [HCOO^-] = [c'_0] + [c''_0] - [H_3O^+]. \quad (5)$$

La loi d'action des masses (1) devient alors :

$$K_a = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]} = \frac{([H_3O^+] - [c''_0])[H_3O^+]}{[c'_0] + [c''_0] - [H_3O^+]}$$

ou encore $[H_3O^+]^2 + (K_a - [c''_0])\,[H_3O^+] - K_a\,([c'_0] + [c''_0]) = 0$

c'est-à-dire $[H_3O^+]^2 - 1{,}7.10^{-2}\,[H_3O^+] - 2{,}0.10^{-5} = 0.$

La résolution de cette équation donne $[H_3O^+] = 1{,}8.10^{-2}$ et pH = **1,7**. Dans ces conditions, les relations (4) et (5) donnent :

$$[HCOO^-] = 1{,}0.10^{-3} \quad \text{et} \quad [HCOOH] = 1{,}1.10^{-1}$$

On en déduit :

$$\alpha = \frac{[HCCO^-]}{[c_0]} = \frac{1{,}0.10^{-3}}{1{,}1.10^{-1}} = \mathbf{9{,}1.10^{-3}} \approx 1{,}0.10^{-2}$$

En présence d'acide chlorhydrique, l'acide formique n'est plus dissocié qu'à 1 % ; on ne commettrait pas une erreur très importante en calculant le pH comme si l'acide chlorhydrique était seul présent.

Exercice 15.13 Solution d'une base faible

Quelles sont les concentrations des diverses espèces présentes dans une solution de cyanure de potassium KCN dont le pH est 11,2 ?

Solution

■ *Quelles sont les espèces présentes dans la solution ?*
Quelles sont les concentrations que la seule connaissance du pH permet de déterminer ?
Quelle relation permettra de connaître celle(s) que le pH ne permet pas de calculer ?

HCN se dissocie en K^+, qui est un ion indifférent, et CN^-, qui est la base conjuguée de l'acide HCN, acide très faible ($K_a = 6{,}0.10^{-10}$, $pK_a = 9{,}2$). Il s'établit donc dans la solution l'équilibre :

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + HO^-$$

Ainsi s'explique le pH basique de la solution, et les espèces en solution sont : HCN, CN^-, H_3O^+ et HO^-.

Les concentrations dont la détermination est immédiate sont :

- $[H_3O^+]$: pH = $-\log_{10}[H_3O^+]$, d'où $\log_{10}[H_3O^+] = -11{,}2$ et $[H_3O^+] = \mathbf{6{,}3.10^{-12}}$
- $[HO^-]$: $[HO^-]\,[H_3O^+] = 1{,}0.10^{-14}$, d'où $c(HO^-) = \mathbf{1{,}6.10^{-3}\ mol.L^{-1}}$.

Si l'on néglige les ions HO^- provenant de la dissociation de l'eau elle-même, l'équation stœchiométrique de la dissociation autorise à écrire

- $C(HCN) \approx C(HO^-) = \mathbf{1{,}6.10^{-3}\ mol.\ L^{-1}}$.

Une autre approximation consiste à admettre, étant donné la faible basicité de CN^-, que $[CN^-] \approx [c_o]$ et la relation caractéristique des solutions de bases faibles

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log_{10}[c_o])$$

permet de calculer c_0, puisque pH et pK_a sont connus. On trouve ainsi :

• $[CN^-] = [c_0] = \mathbf{1{,}6.10^{-1}}$.

Les deux approximations faites sont valides si $K_e/K_a\,[c_0] \leqslant 0{,}01$. Dans le cas présent $K_e/K_a\,[c_0] = 1.10^{-4}$; les approximations sont donc largement justifiées.

Exercice 15.14 Solution d'un acide et d'une base faibles appartenant au même couple

On prépare une solution en dissolvant dans 500 mL d'eau 3,00 g d'hydrogénosulfate de sodium $NaHSO_4$ et 3,55 g de sulfate de sodium $NaSO_4$ (la variation de volume due à l'introduction de ces deux solides est négligeable).
Quel est le pH de cette solution ?

Solution

Il faut en premier lieu faire l'inventaire qualitatif des réactions qui ont lieu dans cette solution, et des espèces ioniques qui y sont présentes.

Les deux sels se dissocient totalement en ions, selon les réactions :

$$H_2O + NaHSO_4 \rightarrow Na^+\,(aq) + HSO_4^-\,(aq)$$

et

$$H_2O + Na_2SO_4 \rightarrow 2\,Na^+\,(aq) + SO_4^{-2}\,(aq)$$

Les cations Na^+ sont indifférents, mais les deux anions participent aux équilibres :

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + HO^- \qquad (a)$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad (b)$$

$$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + HO^- \qquad (c)$$

L'équilibre (a) est pratiquement inexistant. Il est associé au caractère basique de l'ion hydrogénosulfate, dont l'acide conjugué (acide sulfurique) est un acide très fort ($K_a = 1{,}10.10^9$), totalement dissocié en solution. On pourra donc ignorer cette réaction.

D'autre part, SO_4^{2-} est une base beaucoup moins forte que HO^- (puisque HSO_4^- est un acide moyen, et H_2O un acide extrêmement faible). Par conséquent, l'équilibre (c) doit être peu déplacé dans le sens 1 (→).

En définitive, on peut prévoir que la solution doit être acide, en raison de l'influence dominante de l'équilibre (b).

La relation fondamentale, sur laquelle va s'appuyer le calcul du pH (donc auparavant celui de $[H_3O^+]$), est la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre (b) :

$$\frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = K_a = 1{,}0.10^{-2}\ \text{(Annexe K)}.$$

Il faut donc trouver la possibilité d'exprimer $[SO_4^{2-}]$ et $[HSO_4^-]$ en fonction de $[H_3O^+]$ et de la concentration initiale c_0 (connue), puis porter ces expressions dans la loi d'action des masses et résoudre l'équation qu'on obtiendra alors, où $[H_3O^+]$ sera l'inconnue.

Au préalable, il convient de transformer les données concernant les concentrations initiales des deux sels, car elles sont formulées en gramme et l'unité pertinente est ici la mole. Pour $NaHSO_4$, dont la masse molaire est 120 g.mol^{-1}, la concentration massique de 6 g.L^{-1} correspond à 5.10^{-2} mol.L^{-1}. De même, pour Na_2SO_4 (M = 142 g.mol^{-1}) la concentration de 7,1 g.L^{-1} correspond aussi à 5.10^{-2} mol.L^{-1}. Les deux sels sont donc dissous initialement à la même concentration $c_0 = 5.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

On dispose de trois relations entre les concentrations :

➤ *conservation de la matière :*

$$[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = 2\,[c_0] \quad (1)$$

$$[Na^+] = 3\,[c_0] \quad (2)$$

➤ *neutralité électrique :*

$$[HSO_4^-] + 2\,[SO_4^{2-}] + [HO^-] = [H_3O^+] + [Na^+] \quad (3)$$

Si on néglige $[HO^-]$, le rapprochement de ces trois relations permet d'écrire

$$[SO_4^{2-}] = [c_0] + [H_3O^+]$$

et si on porte cette expression dans la relation (1) on obtient :

$$[HSO_4^-] = [c_0] - [H_3O^+].$$

L'expression de la constante d'acidité devient alors :

$$\frac{[H_3O^+]([c_0]+[H_3O^+])}{[c_0]-[H_3O^+]} = K_a$$

d'où $$[H_3O^+]^2 + ([c_0] + K_a)\,[H_3O^+] - [c_0]\,K_a = 0.$$

La résolution de cette équation conduit à :

$$[H_3O^+] = 7{,}5.10^{-3} \quad \text{et} \quad \mathbf{pH = 2{,}1}.$$

Exercice 15.15 Mélange tampon

On dissout dans 400 mL d'eau 4,65 g de méthylamine CH_3NH_2 et 10,12 g de chlorure de méthylammonium $CH_3NH_3^+$, Cl^-, puis on complète le volume à 500 mL avec de l'eau et on mesure le pH, qu'on trouve égal à 10,6.

a) Cette mesure donne-t-elle la possibilité d'une détermination expérimentale du pK_a du couple $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$?

b) Quelle est la nouvelle valeur du pH si l'on ajoute dans cette solution :

➤ soit $3{,}0.10^{-2}$ mole d'acide chlorhydrique ?

➤ soit $3{,}0.10^{-2}$ mole de soude ?

(sous forme de solutions concentrées, de telle sorte que la variation du volume peut être considérée comme négligeable),

➤ soit 200 mL d'eau ?

c) Quelle est la concentration molaire d'une solution de méthylamine si, pour obtenir le pH de 10,6, il faut jouter à 50 mL de cette solution 25 mL d'acide chlorhydrique 0,1 M ?

Solution

Premier réflexe : convertir les masses de solutés en quantités, et calculer les concentrations molaires. Les masses indiquées correspondent dans les deux cas à 0,15 mol, dissoutes dans 500 mL d'eau ; les concentrations initiales sont donc, pour chacun des deux composés, 0,30 mol.L^{-1} (3.10^{-1} mol.L^{-1}) et la concentration totale est 6.10^{-1} mol.L^{-1}.

a) La situation s'éclaire donc d'un jour nouveau : on a mis en solution, en concentrations égales, la forme acide et la forme basique d'un même couple. Les concentrations de ces deux espèces sont-elles toujours égales dans la solution ?

Dans la solution deux équilibres coexistent :

$$CH_3NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_2 + H_3O^+$$

et

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + HO^-$$

de sorte que les concentrations des deux formes acide et basique ne restent pas nécessairement égales.

La condition de neutralité électrique de la solution s'écrit :

$$[CH_3NH_3^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [HO^-] \qquad (1)$$

Puisque pH = 10,6,

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 2{,}5.10^{-11}$$

et

$$[HO^-] = 1.10^{-14} : [H_3O^+] = 4{,}0.10^{-4}$$

$[H_3O^+]$ et $[HO^-]$ peuvent être négligés devant les deux autres concentrations dans la relation (1) qui devient :

$$[CH_3NH_3^+] = [Cl^-] = 3.10^{-1}$$

La condition de conservation de la matière :

$$[CH_3NH_3^+] + [CH_3NH_2] = 6.10^{-1}$$

entraîne donc

$$[CH_3NH_3^+] = [CH_3NH_2] = 3.10^{-1}$$

Ce résultat étant acquis, comment l'utiliser pour déterminer le pK_a du couple ?

Le pH d'une solution contenant, dans des concentrations quelconques, les deux formes acide et basique d'un couple est donné par relation :

$$pH = pK_a + \log_{10}\frac{[Base]}{[Acide]} \qquad (2)$$

qui, lorsque [Base] = [Acide], se réduit à pH = pK_a, c'est précisément le cas, de sorte que pK_a ($CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$) = **10,6**.

b)

- *Addition de* HCl : L'addition de HCl, c'est-à-dire d'ions H_3O^+ (les ions Cl^- n'intervenant pas), provoque la réaction :

$$CH_3NH_2 + H_3O^+ \rightarrow CH_3NH_3^+ + H_2O$$

de façon pratiquement quantitative. Les quantités de CH_3NH_2 et de $CH_3NH_3^+$ contenues dans les 500 mL de solution deviennent donc respectivement 0,15 mol – 0,03 mol = 0,12 mol et 0,15 mol + 0,03 mol = 0,18 mol, et les nouvelles concentrations des deux espèces deviennent

$$[CH_3NH_2] = 2{,}4.10^{-1} \qquad \text{et} \qquad [CH_3NH_3^+] = 3{,}6.10^{-1}$$

L'application de la relation (2) donne alors :

$$pH = 10{,}6 + \log_{10} 0{,}66 = \mathbf{10{,}4}.$$

- *Addition de soude* : Les ions HO^- de la soude provoquent la réaction :

$$CH_3NH_3^+ + HO^- \rightarrow CH_3NH_2 + H_2O.$$

La concentration de $CH_3NH_3^+$ diminue et devient $2{,}4.10^{-1}$ mol.L^{-1}, alors que celle de CH_3NH_2 augmente et devient $3{,}6.10^{-1}$ mol.L^{-1}. La relation (2) donne alors :

$$pH = 10{,}6 + \log_{10} 1{,}5 = \mathbf{10{,}8}.$$

Ces deux interventions provoquent des variations de pH très faibles, car le mélange en proportions égales de la méthylamine et de son acide conjugué constitue un mélange tampon.

- *Addition d'eau* : Une des caractéristiques des mélanges tampons est que leur pH ne varie pas, ou très peu, si on les dilue (dans certaines limites), puisque le rapport [Base]/[Acide] qui figure

dans la relation (2) ne varie pas. L'addition de 200 mL d'eau dans les 500 mL de solution ne modifie donc pas son pH.

c) C'est très simple. Ne vous lancez pas inconsidérément dans des calculs inutiles !

Le pH de 10,6, égal au pK_a du couple, correspond à la demi-neutralisation de la méthylamine. Les 50 mL de la solution de méthylamine en contenaient donc une quantité double de la quantité HCl contenue dans 25 mL de sa solution.

- 25 mL de HCl 0,1 M contiennent 0,1 mol.L^{-1} × 25.10^{-3} L = 2,5.10^{-3} mol de HCl.
- 50 mL de la solution de méthylamine contiennent donc 2,5.10^{-3} mol × 2 = 5.10^{-3} mol de CH_3NH_2 et un litre en contient 20 fois plus, soit 5.10^{-3} mol × 20 = 1,0.10^{-1} mol. La solution de méthylamine est donc également **0,1 M**.

Raisonnement plus direct : par rapport à la solution de HCl, celle de méthylamine contient une quantité deux fois plus grande de soluté dans un volume double ; sa concentration molaire est donc la même que celle de la solution de HCl.

Exercice 15.16 Solution d'un diacide

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide, dont la première acidité (H_2SO_4/HSO_4^-) est forte et la seconde (HSO_4^-/SO_4^{2-}) moyenne. On fait parfois l'approximation de considérer soit que les deux acidités sont fortes, soit que la seconde est négligeable devant la première.

En prenant l'exemple d'une solution 0,5 M, montrez laquelle de ces deux approximations permet de calculer le pH le moins différent du pH réel.

Solution

Les constantes d'acidité sont (*cf.* Annexe K) :

$$K_{a1}\ (H_2SO_4/HSO_4^-) = 1{,}0.10^9 \quad \text{et} \quad K_{a2}\ (HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 1{,}0.10^{-2}.$$

a) *Hypothèse d'une dissociation totale*

Si les deux acidités sont fortes, l'équation stœchiométrique de la dissociation en solution est :

$$H_2SO_4 + 2\ H_2O = SO_4^{2-} + 2\ H_3O^+.$$

La concentration molaire initiale étant c_0 = 0,5 mol.L^{-1}, la concentration en ions H_3O^+ qui en résulte est c(H_3O^+) = 2 × 0,5 mol.L^{-1} = 1 mol.L^{-1} et le pH est – $\log_{10}$ 1 = 0.

b) *Hypothèse d'une seconde acidité négligeable*

La réaction de l'acide sulfurique avec l'eau est limitée, et l'équation stœchiométrique de la dissociation s'écrit :

$$H_2SO_4 + H_2O = HSO_4^- + H_3O^+.$$

La même concentration initiale c_0 conduit à c(H_3O^+) = 0,5 mol.L^{-1}, et pH = – $\log_{10}$ 0,5 = 0,30.

c) *Situation réelle*

La situation est en fait la même que s'il s'agissait du mélange d'un acide fort (H_2SO_4, c_0 = 0,5 mol.L^{-1}), totalement dissocié, et d'un acide faible (HSO_4^-, c'_0 = 0,5 mol.L^{-1}), partiellement dissocié, en concentrations égales (dans la suite : c_0).

Au sein de la solution coexistent donc deux équilibres, l'un totalement déplacé vers la droite

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+ \qquad \text{(a)}$$

et l'autre :

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad \text{(b)}$$

Mais HSO_4^- est un acide moyennement faible, pour lequel on ne pourra pas faire toutes les approximations des acides faibles. Le rapport $K_a/[c_0]$ = 1.10^{-2} / 0,5 = 2.10^{-2} est en effet supé-

rieur à 1.10^{-2}. On pourra, comme pour pratiquement toutes les solutions acides, négliger $[HO^-]$ devant les autres concentrations, mais on ne pourra pas négliger $[B^-]$ (ici $[SO_4^{2-}]$) devant $[BH]$ (ici $[HSO_4^-]$). On devra donc résoudre une équation du deuxième degré.

On dispose *a priori* des trois relations suivantes :

➤ *loi d'action des masses* pour la deuxième dissociation :

$$\frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = K_a \qquad (1)$$

➤ *conservation de la matière* :

$$[H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = [c_0]$$

qui se réduit, puisque l'équilibre (a) est totalement déplacé ($[H_2SO_4] = 0$), à :

$$[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = [c_0] \qquad (2)$$

➤ *neutralité électrique de la solution* :

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] + 2\,[SO_4^{2-}] + [HO^-]$$

qui se réduit, $[HO^-]$ pouvant être négligé, à :

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] + 2\,[SO_4^{2-}] \qquad (3)$$

On cherche à calculer le pH, c'est-à-dire en fait $[H_3O^+]$; il faut donc chercher à exprimer $[HSO_4^-]$ et $[SO_4^{2-}]$ en fonction de c_0 et de $[H_3O^+]$. En soustrayant (2) de (3), on obtient :

$$[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] - [c_0]$$

En portant cette expression de $[SO_4^{2-}]$ dans la relation (2), elle devient :

$$[HSO_4^-] = 2\,[c_0] - [H_3O^+\}.$$

La loi d'action des masses (1) prend alors la forme :

$$\frac{[H_3O^+]([H_3O^+] - [c_0])}{2[c_0] - [H_3O^+]} = K_a$$

d'où $\qquad [H_3O^+]^2 + (K_a - [c_0])\,[H_3O^+] - 2\,K_a\,[c_0] = 0.$

On trouve $\qquad c(H_3O^+) = 0{,}51\ \text{mol.L}^{-1} \qquad$ et $\qquad pH = -\log_{10} 0{,}51 = 0{,}29.$

La comparaison avec l'hypothèse (b) montre que la seconde acidité n'apporte qu'une concentration supplémentaire en ions H_3O^+ égale à 0,01 mol.L^{-1}, et une différence de pH de 0,01, inférieure à la précision des mesures courantes. Il apparaît donc légitime de négliger cette seconde acidité dans la plupart des circonstances.

Le coefficient de dissociation α de l'acide HSO_4^-, à la concentration de 0,5 mol.L^{-1}, est donc égal à 0,01 mol.L^{-1} / 0,5 mol.L^{-1} = 0,02 (2 %). Mais celui d'un acide dont la constante d'acidité aurait la même valeur (1.10^{-2}), à la même concentration de 0,5 mol.L^{-1}, vaudrait 0,13 (ou 13 %). Pourquoi HSO_4^-, est-il si peu dissocié ?

Il ne faut pas oublier que la première acidité de l'acide sulfurique est forte et que HSO_4^- se trouve en présence des ions H_3O^+ qui en proviennent, dont la concentration est 0,5 mol.L^{-1} (*cf.* hypothèse b). Dans ces conditions, l'équilibre (b) est beaucoup moins déplacé vers la droite que pour un acide de même force qui serait seul dans la solution (une situation similaire a été constatée pour l'acide formique en présence d'un acide fort, dans l'exercice 15.12).

La contribution de la seconde acidité de l'acide sulfurique à l'acidité de ses solutions est donc négligeable. Peut-on, pour autant, la négliger lors d'une éventuelle neutralisation par la soude ?

En d'autres termes, il s'agit de savoir si la neutralisation d'une mole d'acide sulfurique nécessite une ou deux moles de soude. La réponse a déjà été donnée dans l'exercice 15.7. La neutralisation produit un déplacement progressif de la réaction (b) et, en définitive, la totalité des ions HSO_4^- réagit. Il faut donc deux moles de soude, conformément à l'équation stœchiométrique $H_2SO_4 + 2\ NaOH = Na_2SO_4 + 2\ H_2O$.

Exercice 15.17 Solution d'un diacide

L'acide malonique $HOOC–CH_2–COOH$ est un diacide dont les deux acidités n'ont pas la même force :

1) $HOOC–CH_2–COOH + H_2O \rightleftharpoons HOOC–CH_2–COO^- + H_3O^+$
$K_1 = 1{,}7.10^{-3}$

2) $HOOC–CH_2–COO^- + H_2O \rightleftharpoons {}^-OOC–CH_2–COO^- + H_3O^+$
$K_2 = 2{,}2.10^{-6}$

Quelle masse d'acide malonique faut-il dissoudre dans 1 litre d'eau pour obtenir une solution dont le pH soit 2,5 ?

Solution

■ *D'abord, trouvez-vous normal que les deux fonctions acide apparemment identiques d'une molécule symétrique n'aient pas la même force ? Quelle explication pourrait-on en donner ?*

Il est certain que, pour une première dissociation les deux fonctions acide sont équivalentes, et qu'il y correspond le même K_a. Mais, après que l'une des deux fonctions (n'importe laquelle) a été dissociée, l'autre se dissocie plus difficilement car il faut alors séparer un ion H^+ d'une espèce déjà chargée négativement, et produire un ion portant une charge – 2.

Dans la suite, on désignera l'acide malonique par BH_2, le premier anion par BH^- et le second par B^{2-}.

Il s'agit d'établir une relation entre $[H_3O^+]$, connu, et la concentration molaire initiale c_0, dans laquelle les deux constantes K_1 et K_2 interviendront bien évidemment aussi. La connaissance de c_0 permettra de calculer ensuite la concentration molaire correspondante. Les relations utilisables sont comme d'habitude :

- les deux expressions traduisant la loi d'action des masses pour les deux équilibres de dissociation :

$$K_1 = \frac{[BH^-][H_3O^+]}{[BH_2]} \quad (1a) \qquad \text{et} \qquad K_2 = \frac{[B^{2-}][H_3O^+]}{[BH^-]} \quad (1b)$$

- la conservation de la matière :

$$[BH_2] + [BH^-] + [B^{2-}] = [c_0] \qquad (2)$$

- la neutralité électrique (en négligeant $[HO^-]$) :

$$[H_3O^+] = [BH^-] + 2\,[B^{2-}] \qquad (3)$$

L'élimination des termes $[BH_2]$, $[BH^-]$ et $[B^{2-}]$ entre ces quatre relations peut s'effectuer de diverses façons.

On peut procéder ainsi :

Si, dans les relations (1a) et (1b), on sépare les grandeurs à éliminer (en les exprimant autrement) et les grandeurs connues, on obtient :

$$\frac{[BH_2]}{[BH^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_1} \quad (1a') \qquad \text{et} \qquad \frac{[BH^{2-}]}{[BH^-]} = \frac{K_2}{[H_3O^+]} \quad (1b')$$

et la forme de ces deux relations suggère de diviser par $[BH^-]$ les relations (2) et (3), afin d'y faire apparaître les rapports $[BH_2]/[BH^-]$ et $[B^{2-}]/[BH^-]$, qu'on pourra remplacer par leurs expressions (1a') et (1b').

La relation (2) devient alors :

$$\frac{[BH_2]}{[BH^-]} + 1 + \frac{[B^{2-}]}{[BH^-]} = \frac{[c_0]}{[BH^-]}$$

ou encore, en utilisant (1a') et (1b') :

$$\frac{[H_3O^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H_3O^+]} + 1 = \frac{[c_0]}{[BH^-]} \quad (4)$$

De la même manière, la relation (3) conduit à :

$$\frac{[H_3O^+]}{[BH^-]} = 1 + 2\frac{[B^{2-}]}{[BH^-]} = 1 + 2\frac{K_2}{[H_3O^+]}$$

d'où

$$\frac{1}{[BH^-]} = \frac{[H_3O^+] + 2K_2}{[H_3O^+]^2} \quad (5)$$

En combinant les relations (4) et (5), on peut éliminer $[BH^-]$ et on parvient finalement à :

$$[c_0] = \frac{[H_3O^+]^3 + K_1[H_3O^+]^2 + K_1 K_2 [H_3O^+]}{K_1[H_3O^+] + 2K_1K_2}.$$

Si pH = 2,5, $c(H_3O^+) = 3{,}16.10^{-3}$ mol.L^{-1} et on trouve $c_0 = 9{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}. La masse molaire de l'acide malonique étant $M = 104$ g.mol^{-1}, cette concentration molaire correspond à $9{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} × 104 g.mol^{-1} = **0,94 g.L^{-1}**.

Exercice 15.18 Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

Le pH d'un mélange d'acide fluorhydrique HF et de fluorure de potassium KF, de concentration totale 0,3 mol. L^{-1}, est égal à 3,0.

a) Quelles sont, dans cette solution, les concentrations molaires de l'acide fluorhydrique et du fluorure de potassium ?

b) Quelle masse de potasse KOH solide faudrait-il dissoudre dans 200 mL d'acide fluorhydrique 0,3 M pour obtenir le même pH ?

c) Quel serait le pH de la solution si l'on ajoutait le double de cette masse de potasse ?

d) Quelles différences de résultat constaterait-on si l'on réalisait les mêmes opérations (amener le pH à valeur 3, puis doubler la quantité de potasse ajoutée) à partir d'une solution également 0,3 M d'acide bromhydrique HBr ?

Solution

■ ***a)*** *Pour identifier la situation dans laquelle on se trouve, il faut connaître la force de l'acide fluorhydrique (cf. Annexe K). Que peut-on en conclure ?*

HF ($K_a = 6{,}6.10^{-4}$; $pK_a = 3{,}2$) est un acide faible, et des solutions de HF ou de KF (totalement dissocié en K^+ et F^-) contiennent à la fois des molécules HF et des ions F^- dans des proportions déterminées par les équilibres qui s'établissent naturellement dans la solution.

Mais il s'agit ici d'une solution obtenue en dissolvant de l'acide fluorhydrique et du fluorure de potassium ; elle contient donc aussi des molécules HF et des ions F^-, mais dans des proportions déterminées par les concentrations initiales des deux composés (à titre d'exercice complémentaire, vous pouvez d'ailleurs vérifier que le pH de 3,0 n'est ni celui d'une solution 0,3 M de HF, qui est 1,9, ni celui d'une solution 0,3 M de KF, qui est 8,3).

Dans ces conditions, le pH de la solution est donné par la relation $pH = pK_a + \log_{10}([Base]/[Acide])$, caractéristique des solutions contenant les deux membres d'un même couple acidobasique, dans des proportions quelconques.

Mais en quelles concentrations a-t-on dissous HF et KF ?

Pour résoudre ce problème à deux inconnues, on dispose de deux relations :

$$\log_{10}\frac{[F^-]}{[HF]} = pH - pK_a = 3{,}0 - 3{,}2 = -0{,}2 \quad \text{d'où} \quad \frac{[F^-]}{[HF]} = 0{,}63$$

et $$[F^-] + [HF] = 0{,}3$$

On en tire : $c(HF) = \mathbf{0{,}18\ mol.L^{-1}}$ et $c(F^-) = \mathbf{0{,}12\ mol.L^{-1}}$.

b) Au lieu de dissoudre à la fois de l'acide fluorhydrique et du fluorure de potassium, dans les concentrations respectives ci-dessus dont la somme est 0,3 $mol.L^{-1}$, on peut arriver au même résultat en neutralisant partiellement avec de la potasse une solution 0,3 M d'acide fluorhydrique. L'équation stœchiométrique de la réaction s'écrit :

$$HF + HO^- = F^- + H_2O$$

une mole de potasse consommée transforme une mole HF en une mole de F^-.

Pour faire apparaître une concentration en ions F^- égale à 0,12 $mol.L^{-1}$, et réduire la concentration en HF de 0,30 $mol.L^{-1}$ à 0,18 $mol.L^{-1}$, il faut donc introduire dans un litre de solution 0,12 mol de potasse ; dans 200 mL de solution, pour produire le même résultat, il faut introduire 0,12 mol / 5 = 0,024 mol de potasse, soit 56 $g.mol^{-1} \times 0{,}024$ mol = **1,34 g** de potasse.

c) Si on dissout dans la solution deux fois plus de potasse, soit 0,24 mol au lieu de 0,12 mol, on obtiendra les concentrations suivantes :

$$c(HF) = 0{,}30\ mol.L^{-1} - 0{,}24\ mol.L^{-1} = 0{,}06\ mol.L^{-1} \quad \text{et} \quad c(F^-) = 0{,}24\ mol.L^{-1}$$

et le pH vaudra :

$$pH = pK_a + \log\frac{[F^-]}{[HF]} = 3{,}2 + \log 4 = \mathbf{3{,}8}.$$

■ ***d)*** *Quelle différence essentielle y a-t-il entre l'acide fluorhydrique et l'acide bromhydrique ? Dans quel type de situation se trouve-t-on ?*

HBr est un acide très fort ($K_a = 1{,}0.10^9$; $pK_a = -9$) et l'ion Br^- n'est pratiquement pas basique. On se trouve dans le cas, *a priori* simple, de la réaction entre un acide fort et une base forte [*Ex. 15.8*], dont l'équation stœchiométrique s'écrit : $H_3O^+ + HO^- = 2\ H_2O$.

Dans une solution 0,3 M de HBr, $c(H_3O^+) = 0{,}3\ mol.L^{-1}$. Dans une solution dont le pH est 3,0 (quel que soit l'acide en solution), $[H_3O^+] = 1.10^{-3}$. Pour faire passer $[H_3O^+]$ de la première valeur à la seconde, il faut introduire dans un litre de solution 0,3 mol – 1.10^{-3} mol = 0,3 mol

d'ions HO^-, et pour obtenir le même résultat dans 200 mL de solution il faut y introduire 0,3 mol / 5 = 0,06 mol d'ions HO^-. S'ils sont apportés par de la potasse (M = 56 g.mol^{-1}), il faut en dissoudre 56 g.mol^{-1} × 0,06 mol = **3,4 g** de potasse.

Si on dissout 0,6 mol de potasse (au lieu de 0,3 mol) dans un litre de la solution acide, la concentration finale en ions HO^- est $[HO^-]$ = 0,6 mol.L^{-1} – 0,3 mol.L^{-1} = 0,3 mol.L^{-1}, de sorte que $[H_3O^+] = 1.10^{-14} / 0,3 = 3,3.10^{-14}$ et pH = **13,5**.

Première différence observée entre HF et HBr : il faut 2,5 fois plus de potasse (0,3 mol au lieu de 0,12 mol) pour amener au pH 3 des solutions de même concentration initiale (0,3 M) des deux acides. Est-ce parce que la neutralisation d'un acide fort nécessite plus de base que celle d'un acide faible ?

Non. La neutralisation, au sens stœchiométrique, d'un acide faible nécessite la même quantité de base que celle d'un acide fort de même concentration [*Ex. 15.7*]. Pour neutraliser un litre de solution 0,3 M d'un monoacide, il faut toujours 0,3 mol de potasse.

Mais le pH 3 ne correspond pas, pour HF et pour HBr, au même stade de la neutralisation. À ce pH, la solution de HF contient encore 0,18 mol.L^{-1} de molécules HF, alors que la solution de HBr est pratiquement neutralisée, puisque la concentration restante d'ions H_3O^+ n'est plus que 1.10^{-3} mol.L^{-1}. Cette différence peut se lire sur les courbes de neutralisation des acides forts et faibles par une base forte dont l'allure, dans la zone des pH acides est très différente.

L'addition d'une quantité supplémentaire de soude s'effectue donc dans des conditions très différentes : dans la solution de HF, il se trouve encore une réserve de molécules, et on se trouve dans le cas d'un mélange-tampon (solution d'un acide faible partiellement neutralisé) : le pH va donc peu varier. Dans la solution de HBr, qui est devenue à peu de choses près une solution de KBr, les ions HO^- ne seront pas consommés, et la solution va devenir fortement basique.

Exercice 15.19 Solution d'une base faible – Réaction avec un acide fort

a) Quel volume d'ammoniac NH_3 gazeux (mesuré à 20 °C, sous 1 bar) faut-il dissoudre dans 5 litres d'eau pour que le pH de la solution soit 10 ?

b) Si on mélange 100 mL de la solution ainsi obtenue et 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique $1,35.10^{-3}$ M, quel est le pH de la nouvelle solution ?

Solution

a) Le gaz ammoniac est très soluble dans l'eau et dans ses solutions (appelées « ammoniaque ») a lieu la réaction $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-$, qui les rend basiques.

Les données dont on peut disposer (pH et pK_a) permettent de connaître la concentration molaire initiale c_0 de la solution, et le volume de gaz NH_3 qu'il faut dissoudre pour réaliser cette concentration s'en déduira ultérieurement.

La première question à laquelle il faut répondre est donc celle-ci : « Quelle est la concentration molaire d'une solution d'ammoniaque dont le pH est 10 ? »

On peut songer à utiliser la formule applicable aux bases faibles :
$pH = 7 + (pK_a + \log_{10} [c_0]/2)$ qui, avec $pK_a = 9,2$ (Annexe K), donne $c_0 = 6,3.10^{-4}$ mol.L^{-1}.
Mais cette relation est fondée sur des approximations, et la possibilité de l'utiliser dans le cas présent doit être vérifiée.

Cette relation approchée est valide si $[NH_4^+]/[NH_3] \leqslant 0{,}1$, condition qui permet de négliger $[NH_4^+]$ devant $[NH_3]$, et qui peut aussi se traduire par $K_c/(K_a\,[c_0]) \leqslant 0{,}01$. Or, en utilisant la valeur de c_0 précédemment calculée, on trouve $K_c/(K_a\,[c_0]) = 2{,}8.10^{-2}$. On doit donc appliquer le mode de calcul normal, qui comporte seulement les approximations de négliger les ions HO^- venant de l'eau devant ceux qui proviennent de la réaction, et $[H_3O^+]$ devant $[HO^-]$.

Les relations disponibles sont :

➤ *Neutralité électrique* de la solution :

$$[H_3O^+] + [NH_4^+] = [HO^-]$$

ou $$[NH_4^+] = [HO^-] - [H_3O^+] = [HO^-] = 1.10^{-14} / 10^{-pH} = 1.10^{-4}$$

➤ *Loi d'action des masses* (définition de K_a du couple NH_4^+/NH_3) :

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

d'où $$[NH_3] = \frac{K_a\,[NH_4^+]}{[H_3O^+]} = \frac{5{,}7.10^{-10} \times 1.10^{-4}}{1.10^{-10}} = 5{,}7.10^{-4}$$

➤ *Conservation de la matière* dans la solution :

$$[c_0] = [NH_3] + [NH_4^+] = 5{,}7.10^{-4} + 1.10^{-4} = 6{,}7.10^{-4}$$

(cette valeur est effectivement différente de celle qui a été calculée à partir de la formule approchée).

Pour préparer 5 litres de cette solution, il faut donc dissoudre $6{,}7.10^{-4}$ mol.L^{-1} × 5 L = $3{,}3.10^{-3}$ mol d'ammoniac, soit un volume

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{3{,}3.10^{-3}\ \text{mol} \times 8{,}314\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 293\ \text{K}}{1{,}0.10^{5}\ \text{Pa}} = 8{,}0.10^{-5}\text{m}^3 = \mathbf{8{,}0.10^{-2}\ L}$$

b) Avant tout calcul, il faut faire une évaluation chimique de la situation. On met en présence l'acide HCl et la base NH_3, qui réagissent selon l'équation stœchiométrique

$$NH_3\ (aq) + HCl\ (aq) = NH_4Cl\ (aq).$$

L'un des deux réactifs est-il en excès par rapport à l'autre ?

On a utilisé deux fois moins, en volume, de solution acide, mais sa concentration molaire est le double de celle de la solution basique. Les deux réactifs ont donc été utilisés dans les proportions stœchiométriques exactes ($6{,}7.10^{-5}$ mol de chacun) et la solution obtenue contient seulement du chlorure d'ammonium, ionisé en NH_4^+ et Cl^-, à la concentration de $6{,}7.10^{-5}$ mol.L^{-1} dans 150 mL, soit $6{,}7.10^{-5}$ mol.L^{-1} × (1 000 mL / 150 mL) = $4{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1}.

Le pH de la solution est donc le même que celui d'une solution qui aurait été préparée en dissolvant directement du chlorure d'ammonium, à la concentration de $4{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1}. C'est celui d'une solution $4{,}5.10^{-4}$ M de l'acide faible NH_4^+ ; il peut se calculer par la relation approchée $pH = (pK_a - \log_{10}[c_0]) / 2$ qui, dans ce cas, est valide ($K_a/[c_0] = 5{,}7.10^{-10} / 4{,}5.10^{-4} = 1{,}3.10^{-6}$). On trouve pH = **6,2**.

Exercice 15.20 Mélange de deux acides faibles

On dispose de deux solutions contenant respectivement :

➤ un acide HA ($K_{a(HA)} = 1{,}3.10^{-4}$), avec un pH égal à 2,5
➤ un acide HB ($K_{a(HB)} = 2{,}0.10^{-5}$), avec un pH égal à 2,9.
Quel serait le pH d'une troisième solution obtenue en mélangeant des volumes égaux des deux premières ?

Solution

On ne peut pas opérer un calcul directement sur les deux pH. Il faut remonter aux concentrations en ions H_3O^+, qui ont une signification physique directe. On pourrait penser à la démarche consistant à calculer d'abord celles de chaque solution, puis celle du mélange, à partir de laquelle le nouveau pH pourrait être calculé.

■ *Quand on mélange deux solutions de concentrations différentes, la concentration finale est habituellement la moyenne (simple si les volumes mélangés sont égaux, pondérée s'ils ne sont pas égaux) des concentrations initiales. En est-il de même ici ?*

La concentration du mélange de deux solutions n'est une moyenne des deux concentrations initiales que si la réalisation de ce mélange ne provoque pas une réaction au sein de la solution (ce serait le cas, par exemple, pour la concentration en Cl^- dans un mélange de deux solutions de NaCl et de KCl).

Mais ici une variation de $[H_3O^+]$ (et il y en aura nécessairement une) entraîne un déplacement des équilibres de dissociation des deux acides :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

et

$$HB + H_2O \rightleftharpoons B^- + H_3O^+$$

qui vont se trouver couplés par l'intermédiaire des ions H_3O^+.

On peut, en particulier, penser que la dissociation de l'acide le plus faible (HB) va rétrograder en présence d'un acide plus fort que lui.

Il faut donc reprendre le problème, comme s'il s'agissait du cas plus classique de deux acides faibles mis en solution ensemble.

Les deux constantes d'acidité se définissent par les relations :

$$K_{a(HA)} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad \text{et} \quad K_{a(HB)} = \frac{[B^-][H_3O^+]}{[HB]}$$

qu'on peut écrire :

$$K_{a(HA)}\,[HA] = [A^-]\,[H_3O^+] \quad \text{et} \quad K_{a(HB)}\,[HB] = [B^-]\,[H_3O^+].$$

On en déduit :

$$K_{a(HA)}[HA] + K_{a(HB)}[HB] = ([A^-] + [B^-])\,[H_3O^+].$$

Il est possible, puisque les deux acides sont faibles, d'admettre que [HA] et [HB] sont respectivement assimilables aux concentrations initiales $c_{0(HA)}$ et $c_{0(HB)}$; la relation précédente devient donc :

$$K_{a(HA)}\,[c_{0(HA)}] + K_{a(HB)}\,[c_{0(HB)}] = ([A^-] + [B^-])\,[H_3O^+].$$

Par ailleurs, la condition de neutralité électrique de la solution s'exprime par :

$$[A^-] + [B^-] = [H_3O^+] \qquad ([HO^-] \text{ étant négligé})$$

de sorte que :

$$K_{a(HA)}\,[c_{0(HA)}] + K_{a(HB)}\,[c_{0(HB)}] = [H_3O^+]^2$$

ou encore :

$$[H_3O^+] = (K_{a(HA)}\,[c_{0(HA)}] + K_{a(HB)}\,[c_{0(HB)}])^{1/2} \qquad (1)$$

Ce résultat est général, pour un mélange de deux acides faibles, quelle que soit la façon dont il est réalisé. Mais, à ce stade, il faut reprendre en compte les données du problème, parce qu'elles déterminent la valeur des concentrations c_0 pour les deux acides.

La relation $pH = (pK_a - \log_{10}[c_0]) / 2$, qui est ici valide, permet de calculer la concentration de chacun des acides dans sa solution. On trouve que ces deux concentrations sont égales à 8.10^{-2} mol.L^{-1}. Mais, dans ce mélange, ces concentrations sont deux fois plus faibles, puisque le volume a doublé. Donc :

$$c_{0(HA)} = c_{0(HB)} = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La relation (1) ci-dessus donne alors :

$$c(H_3O^+) = 2{,}4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad pH = \mathbf{2{,}6}.$$

Pour donner une interprétation physique à ce résultat, il est intéressant de calculer le pH des solutions qui contiendraient un seul des deux acides, à la concentration de 4.10^{-2} mol.L^{-1}.

On trouve : pour HA, pH = **2,6** pour HB, pH = **3,0**.

■ *Quelle conclusion peut-on en tirer ?*

On s'aperçoit que le pH du mélange ne diffère pas de celui de HA seul (si l'on s'en tient aux décimales significatives). La conclusion est donc que, même avec une différence de 0,8 seulement entre les deux pK_a, le pH est déterminé par l'acide le plus fort, l'acide le plus faible n'étant pratiquement pas dissocié en présence de la concentration en H_3O^+ créée par le premier.

Exercice 15.21 Dosage, par conductimétrie, d'un acide fort par une base forte

On se propose de doser 100 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 2.10^{-2}$ mol L^{-1} par une solution de soude de concentration $c_b = 5.10^{-1}$ mol L^{-1}.

a) Est-il nécessaire, au préalable, d'étalonner le conductimètre ?

b) Donner l'expression de la conductivité en fonction du volume V_b de base versé :

➤ avant l'équivalence

➤ après l'équivalence.

c) Est-il nécessaire de tenir compte de la dilution dans le calcul des concentrations ?

Exprimer la conductivité en fonction de V_b et tracer la courbe donnant la conductivité σ en fonction du volume ajouté V_b. Comment peut-on mettre en évidence le point d'équivalence ?

Données des conductivités ioniques molaires à dilution infinie :

$\lambda°(H^+) = 350$ S cm^2 mol^{-1}, $\lambda°(Na^+) = 50$ S cm^2 mol^{-1},

$\lambda°(Cl^-) = 76$ S cm^2 mol^{-1},

$\lambda°(HO^-) = 198$ S cm^2 mol^{-1} *(on supposera que les conductivités ioniques molaires ne varient pratiquement pas avec la concentration).*

Solution

a) La résistance de la solution ionique peut être déduite de la mesure de la différence de potentiel appliquée, U et de l'intensité I : R = U/I (loi d'Ohm). Cette résistance s'exprime en fonction de

la conductivité de la solution, σ, selon : R = (l / S)/σ. Le rapport l / S qui tient compte de la géométrie de la cellule de conductivité, est appelée constante de cellule et notée K_{cell}.

Le dosage conductimétrique de l'acide par la base repose sur la variation de la conductivité de la solution : nous verrons qu'on remplace des ions H^+ par des ions Na^+ dont la conductivité molaire est différente, ce qui provoque, au point d'équivalence, un changement de la pente de la conductivité de la solution en fonction du volume ajouté.

Il n'est donc **pas nécessaire d'étalonner le conductimètre (permettant de connaître la valeur de K_{cell}) pour faire le dosage.**

b) *Avant l'équivalence* : $c_bV_b < c_aV_a$, la réaction de neutralisation s'écrit :

$$H^+ + HO^- = H_2O$$

Les quantités de matière des différentes espèces ioniques sont :

n(H^+)	n(Cl^-)	n(Na^+)	n(HO^-)
$c_aV_a - c_bV_b$	c_aV_a	c_bV_b	~0 (négligeable)

On peut supposer, au début du dosage, que la concentration des ions HO^- est négligeable devant celle des protons H^+.

Cette hypothèse n'est plus justifiée lorsqu'on s'approche de l'équivalence.

Au cours du dosage, avant l'équivalence, on remplace les protons H^+ par des ions sodium Na^+ afin de maintenir l'électroneutralité : cela va modifier la conductivité de la solution.

Supposons que les concentrations soient suffisamment faibles pour pouvoir négliger la variation des conductivités ioniques molaires avec la concentration et en admettant que $\lambda \sim \lambda^\circ$, on peut alors exprimer la conductivité selon :

$$\sigma = c(H^+).\lambda^\circ(H^+) + c(Cl^-).\lambda^\circ(Cl^-) + c(Na^+).\lambda^\circ(Na^+)$$

À partir du tableau précédent et en tenant compte de la dilution, on obtient :

$$\sigma = \frac{c_aV_a - c_bV_b}{V_a - V_b}\lambda^\circ(H^+) + \frac{c_aV_a}{V_a + V_b}\lambda^\circ(Cl^-) + \frac{c_bV_b}{V_a + V_b}\lambda^\circ(Na^+)$$

et en regroupant les termes c_aV_a et c_bV_b on obtient l'expression recherchée :

$$\sigma = \frac{c_aV_a}{V_a + V_b}[\lambda^\circ(H^+) + \lambda^\circ(Cl^-)] + \frac{c_bV_b}{V_a + V_b}[\lambda^\circ(Na^+) - \lambda^\circ(H^+)]$$

On voit que, loin de l'équivalence, la conductivité σ varie linéairement avec V_b. Le signe de la pente dépend de la différence des conductivités molaires à dilution infinie du sodium et du proton. Le proton étant beaucoup plus mobile que les autres ions, cette différence est toujours négative. La pente est donc négative au début du dosage.

Après l'équivalence, $c_bV_b > c_aV_a$, on ajoute un excès de NaOH qui se dissocie totalement.

À l'équilibre :

n(H^+)	n(Cl^-)	n(Na^+)	n(HO^-)
~0 (négligeable)	c_aV_a	c_bV_b	$c_bV_b - c_aV_a$

On suppose maintenant que la concentration en protons est négligeable devant celle des ions HO^-. L'expression de la conductivité est alors :

$$\sigma = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b}[\lambda^\circ(Cl^-) - \lambda^\circ(HO^-)] + \frac{c_b V_b}{V_a + V_b}[\lambda^\circ(Na^+) + \lambda^\circ(HO^-)]$$

On voit que la conductivité augmente avec le volume V_b de solution ajoutée .

c) À l'équivalence, la quantité d'ions H^+ à doser est égale à la quantité d'ions HO^- qui servent pour le dosage, soit : $c_a V_a = c_b V_b$

La solution de soude est 25 fois plus concentrée que la solution acide : le volume équivalent de soude sera donc 25 fois plus faible que celui de la solution acide ($V_b << V_a$). On peut donc négliger la dilution et écrire simplement :

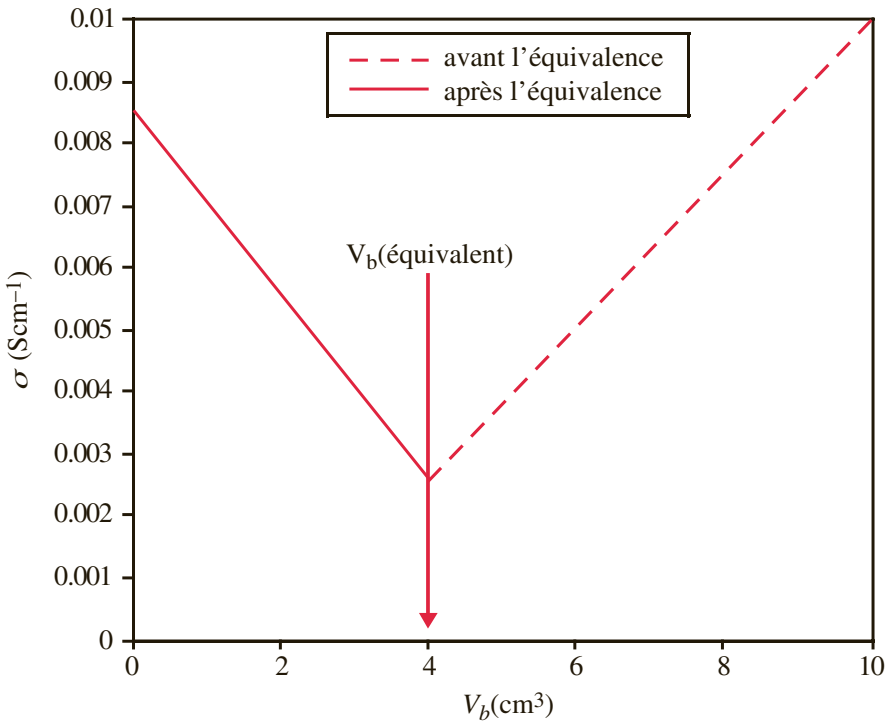
Avant l'équivalence : $\sigma = c_a[\lambda^\circ(Cl^-) + \lambda^\circ(H^+)] + \frac{c_b V_b}{V_a}[\lambda^\circ(Na^+) - \lambda^\circ(H^+)]$

soit : σ = **8,52 m S cm^{-1} – 1,5 mS cm^{-4}.(V_b/ cm^3)**

Après l'équivalence : $\sigma = c_a[\lambda^\circ(Cl^-) + \lambda^\circ(HO^-)] + \frac{c_b V_b}{V_a}[\lambda^\circ(Na^+) + \lambda^\circ(HO^-)]$

soit σ = **– 2,44 mS cm^{-1} + 1,24 mS cm^{-4} (V_b/ cm^3)**

Variation de la conductivité de la solution pendant le dosage.



CHAPITRE 16

Dissolution – Précipitation – Complexation en solution aqueuse

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière des chapitres 18 et 19 de la 6e édition du Cours de *Chimie physique*.

PRÉALABLES

- Loi générale des équilibres et définition de la constante d'équilibre (Chapitre 14).
- Notion d'équilibre entre une solution saturée et le solide en excès
- Définitions de la solubilité et du produit de solubilité d'un composé ionique.
- Nature et conséquences de l'effet d'ion commun.
- Définition et mode de formation des ions complexes des métaux.
- Notion d'équilibre de complexation et définition de la constante de complexation.
- Notion de p_H et calcul du pH dans les cas simples (Chapitre 15).
- Conductimétrie.

SAVOIR-FAIRE

- Donner l'expression du produit de solubilité d'un composé ionique.
- Calculer la solubilité d'un composé ionique peu soluble connaissant son produit de solubilité, et inversement.
- Déterminer la solubilité d'un composé ionique peu soluble en présence d'un autre soluté possédant avec lui un ion commun.
- Prévoir s'il doit se produire une précipitation ou une dissolution, dans des conditions données, notamment des conditions de pH.
- Calculer la solubilité d'un composé ionique peu soluble en présence d'un complexant de l'un de ses ions.
- Calculer la concentration d'un complexant nécessaire pour obtenir une solubilité donnée.
- Mesurer un produit de solubilité par conductimétrie.

Les valeurs des produits de solubilité se trouvent dans l'Annexe L ; celles des constantes de complexation se trouvent dans l'Annexe M. La concentration de référence, c°, a pour valeur 1 mol/L. Le rapport c/c°, représenté par le symbole [ ] représente la valeur des concentrations molaires exprimées en $mol.L^{-1}$.

Exercice 16.1 Définition du produit de solubilité

Quelle est l'expression des produits de solubilité, K_s, des composés ioniques suivants ?

a) BaF_2	d) $PbCrO_4$	g) $AlPO_4$	j) $Pb(OH)_4$
b) CuCl	e) $Cd(OH)_2$	h) $Ba_3(AsO_4)_2$	k) ZnS
c) Ag_2SO_4	f) Bi_2S_3	i) AgSCN	l) $Ca_3(PO_4)_2$

Solution

Même si vous êtes capable de répondre en appliquant une recette, il n'est pas inutile de vous rappeler que le produit de solubilité est la constante d'équilibre d'une réaction. Cette réaction est la dissolution dans l'eau d'un composé ionique, qui y subit une dissociation accompagnée de la solvatation des ions formés. *Exemple* :

$$Ag_2CO_3(s) \rightleftarrows 2\,Ag^+\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq).$$

Les deux réactions opposées se produisent simultanément jusqu'à l'obtention d'un équilibre : à ce moment là, les concentrations des ions en solution n'augmentent plus, la solution est saturée. L'état d'équilibre n'existe qu'en présence de la phase solide.

L'activité relative du solide (corps pur) étant égale à 1, l'application de la loi d'action des masses (loi de Guldberg et Waage) à cet équilibre conduit à l'expression simple :

$$K_s = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$$

Le seul problème est donc de savoir comment les composés cités se dissocient en solution (quelle est la nature des ions formés). Dans la plupart des cas, le meilleur guide est d'identifier le métal et son ion le plus stable, compte-tenu de sa configuration électronique (c'est-à-dire de sa place dans la classification périodique). Mais parfois c'est l'anion qui est évident (par exemple HO^- pour les hydroxydes).

a) $[Ba^{2+}]\,[F^-]^2$	e) $[Cd^{2+}]\,[HO^-]^2$	i) $[Ag^+]\,[SCN^-]$
b) $[Cu^+]\,[Cl^-]$	f) $[Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3$	j) $[Pb^{4+}]\,[HO^-]^4$
c) $[Ag^+]^2[SO_4^{2-}]$	g) $[Al^{3+}]\,[PO_4^{3-}]$	k) $[Zn^{2+}]\,[S^{2-}]$
d) $[Pb^{2+}]\,[CrO_4^{2-}]$	h) $[Ba^{2+}]^3[AsO_4^{3-}]^2$	l) $[Ca^{2+}]^3\,[PO_4^{3-}]^2$

Exercice 16.2 Solubilité – Équilibre solide-solution

La solubilité du sulfate de calcium $CaSO_4$ est de $4{,}90.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

A) On introduit 500 mg de sulfate de calcium dans un litre d'eau ;

a. Quelle est la concentration molaire des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} dans la solution ?

b. Le produit de ces deux concentrations donne-il la valeur du produit de solubilité du sulfate de calcium ?

c. Que deviennent ces concentrations, si l'on ajoute à la solution 1 litre d'eau pure ?

B) Les réponses à ces trois questions sont-elles les mêmes que précédemment si l'on introduit dans 1 litre d'eau,

a. 666 mg de sulfate de calcium ?

b. 1,50 g de sulfate de calcium ?

c. 1,00 g de sulfate de calcium ?

C) Quelle est la quantité d'eau minimale nécessaire pour dissoudre 1,00 g de sulfate de calcium ?

Solution

Au préalable, il faut unifier les unités : ici on peut utiliser indifféremment les masses ou les quantités, mais il ne faut pas les mélanger. Si nous choisissons de convertir les masses en quantités, les quantités de sulfate de calcium (M = 136 g.mol^{-1}) utilisées sont alors :

- pour 500 mg : 0,500g /136 g.mol^{-1} = 3,68.10^{-3} mol
- pour 666 mg : 0,666g /136 g.mol^{-1} = 4,90.10^{-3} mol
- pour 1,50 g : 1,50g /136 g.mol^{-1} = 1,10.10^{-2} mol
- pour 1,00 g : 1,00g /136 g.mol^{-1} = 7,35.10^{-3} mol.

A) La quantité de $CaSO_4$ introduite dans 1 litre d'eau (3,68.10^{-3} mol) est inférieure à la solubilité de $CaSO_4$, c'est-à-dire à la quantité maximale que peut dissoudre 1 litre d'eau ; la dissolution est donc totale.

a. Chaque mole de $CaSO_4$ dissoute se dissocie en donnant 1 mole d'ions de Ca^{2+} et 1 mole d'ions SO_4^{2-}. La concentration de ces ions dans la solution est donc la même que la concentration molaire globale en soluté : c(Ca^{2+}) = c(SO_4^{2-}) = **3,68.10^{-3} mol.L^{-1}**.

b. Les concentrations ioniques ne sont pas les concentrations d'équilibre qui existeraient en présence d'un excès de solide, dans une solution saturée, leur produit n'est donc pas égal à K_s.

c. Si on double le volume de solution, les concentrations (égales au rapport n/V) sont divisées par 2 ; elles deviennent : c(Ca^{2+}) = c(SO_4^{2-}) = **1,84.10^{-3} mol.L^{-1}**.

B) **a.** 4,90.10^{-3} mol correspond à la solubilité de $CaSO_4$; c'est la quantité maximale qu'on peut dissoudre dans 1 litre d'eau. Les concentrations ioniques sont c(Ca^{2+}) = c(SO_4^{2-}) = **4,90.10^{-3} mol.L^{-1}**, et elles seraient les mêmes en présence d'un excès de solide, puisque la plus petite quantité supplémentaire de $CaSO_4$ qu'on pourrait ajouter ne se dissoudrait pas. Dans ces conditions, leur produit est égal au produit de solubilité :

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = (4{,}90.10^{-3})^2 = 2{,}40.10^{-5}.$$

Comme précédemment, doubler le volume rend les concentrations deux fois plus petites ; elles deviennent toutes deux égales à **2,45.10^{-3} mol.L^{-1}**.

b. Cette fois, la quantité de $CaSO_4$ dépasse largement la solubilité. Une fois la solution saturée, avec c(Ca^{2+}) = c(SO_4^{2-}) = **4,90.10^{-3} mol.L^{-1}**, le solide restant ne se dissout pas ; il représente 1,10.10^{-2} mol – 4,90.10^{-3} mol = 6,1.10^{-3} mol. Le produit des concentrations ioniques est égal à K_s.

Le fait de porter le volume à 2 litres permet de dissoudre 2 × 4,90.10^{-3} mol = 9,80.10^{-3} mol de sulfate de calcium. Il restera cependant encore du solide, de sorte que la solution reste saturée, avec des concentrations ioniques inchangées.

c. La seule différence avec le cas précédent est que la dilution à 2 litres permet de dissoudre la totalité du solide, et que la solution finale n'est pas saturée. Elle contient 7,35.10^{-3} mol dans 2 litres, de sorte que sa concentration (ainsi que celle des ions) est 7,35.10^{-3} mol.L^{-1} / 2 = **3,67.10^{-3} mol.L^{-1}**.

C) L'utilisation du volume minimal a pour conséquence que la solution obtenue est saturée ; sa concentration est donc 4,90.10^{-3} mol.L^{-1}. Par définition, cette concentration c est égale à n/V, et elle est réalisée dans un volume :

$$V = \frac{n}{c} = \frac{7{,}35.10^{-3}\ \text{mol}}{4{,}90.10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}} \approx \mathbf{1{,}50\ L}$$

Effet d'ion commun

Exercice 16.3

Quelle masse de fluorure de magnésium MgF_2 peut-on dissoudre,
a) dans 200 mL d'eau pure ?
b) dans 200 mL d'eau contenant déjà 5,0 g de chlorure de magnésium $MgCl_2$?

Solution

■ *Quelle est la différence significative entre les deux situations ?*A priori, *vous attendez-vous à ce que l'on puisse dissoudre plus ou moins de fluorure en présence de chlorure ?*

La réponse à la première question repose simplement sur la détermination de la solubilité du fluorure de magnésium. Mais la seule information dont on puisse disposer est la valeur de son produit de solubilité ; il faudra donc en déduire sa solubilité.

La seconde question met en cause l'effet d'ion commun : dans une solution contenant déjà l'un de ces ions, un composé peu soluble est encore moins soluble que dans l'eau. C'est la présence des ions Mg^{2+} du chlorure de magnésium (et non celle de ces ions Cl^-) qui importe.

a) La dissociation en solution de MgF_2 est caractérisée par l'équation stœchiométrique :

$$MgF_2(s) = Mg^{2+}\,(aq) + 2\,F^-\,(aq).$$

Son produit de solubilité est la valeur, à l'équilibre, dans une solution saturée en présence du solide, de l'expression :

$$K_s = [Mg^{2+}]\,[F^-]^2.$$

Si s est la solubilité molaire (exprimée en $mol.L^{-1}$) de MgF_2,

$$[Mg^{2+}] = [s] \quad \text{et} \quad [F^-] = 2[s]$$

et l'expression définissant K_s peut s'écrire :

$$K_s = [s]\,[2s]^2 = 4[s]^3 \qquad (1)$$

d'où l'on tire : $[s] = (K_s / 4)^{1/3}$.

Comme $K_s\,(MgF_2) = 7{,}08.10^{-9}$ (Annexe L) :

$$s = 1{,}21.10^{-3}\ mol.L^{-1}.$$

Dans 200 mL d'eau, on peut donc dissoudre au maximum :

$$1{,}21.10^{-3}\ mol.L^{-1} \times 0{,}200\ L = 2{,}42.10^{-4}\ mol$$

soit, puisque $M(MgF_2) = 62\ g.mol^{-1}$,

$$2{,}42.10^{-4}\ mol \times 62\ g.mol^{-1} = \mathbf{1{,}5.10^{-2}\ g}.$$

b) Dans une solution contenant déjà des ions Mg^{2+}, la saturation en MgF_2 correspond toujours à

$$[Mg^{2+}]\,[F^-]^2 = K_s$$

mais le terme $[Mg^{2+}]$ est alors la somme de la concentration antérieure (provenant de la mise en solution de $MgCl_2$) et de la concentration ajoutée par la mise en solution de MgF_2, cette dernière correspondant à la solubilité *s'* de MgF_2 dans ces conditions (différente de sa solubilité s dans l'eau pure).

5,0 g de $MgCl_2$ (M = 95 g.mol^{-1}) correspondent à 5,0 g / 95 g.mol^{-1} = 5,3.10^{-2} mol. La concentration initiale en ions Mg^{2+} est donc 5,3.10^{-2} mol / 0,200 L = 2,6.10^{-1} mol.L^{-1}. Par conséquent, $[Mg^{2+}]$ = 2,6.10^{-1} mol.L^{-1} + [s'] et la relation (1) ci-dessus devient :

$$(2{,}6.10^{-1}\ \text{mol.L}^{-1} + [s']) \times |2[s']^2| = K_s$$

et le calcul de s' exigerait la résolution d'une équation du troisième degré :

$$4\,[s']^3 + 1{,}0\,[s']^2 = K_s$$

Étant donné l'ordre de grandeur attendu pour s', on peut négliger le terme s'^3 devant le terme en s'^2 (ce qui revient à négliger s' devant 2,6.10^{-1} mol.L^{-1}) ; on trouve alors facilement : s' = 8,2.10^{-5} mol.L^{-1} (ce résultat légitime *a posteriori* l'approximation faite).

Dans 200 mL d'eau, en présence de 5,0 g de $MgCl_2$, on peut donc en définitive dissoudre : 8,2.10^{-5} mol.L^{-1} × (0,200 L) = 1,6.10^{-5} mol de MgF_2, soit 1,6.10^{-5} mol × 62 g.mol^{-1} = **9,9.10^{-4} g**. Dans ces conditions, MgF_2 est environ 15 fois moins soluble que dans l'eau pure.

Exercice 16.4

On peut dissoudre au maximum 114 mg de sulfate de strontium $SrSO_4$ dans 3 litres d'une solution 1.10^{-3} M de sulfate de sodium $NaSO_4$.
Quelle est la valeur du produit de solubilité du sulfate de strontium ?

Solution

■ *Qu'est-ce qui limite la quantité de sulfate de strontium qui peut être dissoute (c'est-à-dire sa solubilité) ?*
Quel est le rôle joué dans cette dissolution de $SrSO_4$ par Na_2SO_4, qui est un sulfate d'un autre métal ?

Cet exercice repose sur la même logique que le précédent, mais on connaît la solubilité et on cherche le produit de solubilité.

La dissolution de $SrSO_4$, qui se dissocie en Sr^{2+} et SO_4^{2-}, est possible jusqu'à ce que les concentrations de ces ions soient telles que :

$$[Sr^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = K_s(SrSO_4).$$

Mais si la solution contient déjà des ions Sr^{2+} ou des ions SO_4^{2-}, ayant une autre provenance, ils comptent dans la concentration correspondante.

Pour déterminer la valeur de K_s, il faut donc calculer $[Sr^{2+}]$ et $[SO_4^{2-}]$, en tenant compte de la présence préalable d'ions SO_4^{2-} fournis par Na_2SO_4, et faire le produit des deux valeurs trouvées.

Dans la solution initiale, c(SO_4^{2-}) = 1.10^{-3} mol.L^{-1}.

La masse dissoute (114 mg = 0,114 g) de $SrSO_4$ (M = 183,6 g.mol^{-1}) correspond à 0,114 g / 183,6 g.mol^{-1} = 6,21.10^{-4} mol. Mais cette quantité est dissoute dans 3 litres et les concentrations des ions provenant de $SrSO_4$ sont donc $[SO_4^{2-}]$ = $[Sr^{2+}]$ = 6,21.10^{-4} mol / 3 L = 2,07.10^{-4} mol.L^{-1}.

En définitive, $[SO_4^{2-}] = 1.10^{-3} + 2{,}07.10^{-4} = 1{,}21.10^{-3}$

$[Sr^{2+}] = 2{,}07.10^{-4}$

et $K_s = [SO_4^{2-}]\,[Sr^{2+}] = \mathbf{2{,}50.10^{-7}}$.

Exercice 16.5 Précipitation

On mélange des volumes égaux de deux solutions, toutes deux 0,10 M, de nitrate d'argent $AgNO_3$ et de chlorure de potassium KCl. Il se forme un précipité qu'on filtre.
On double ensuite le volume de la solution filtrée avec la même solution de KCl. Se forme-t-il à nouveau un précipité ?

Solution

■ *Quelle est la nature du précipité ?*
Pourquoi peut-on penser qu'il pourrait ne pas se former un nouveau précipité ?

Le précipité ne peut être que du chlorure d'argent AgCl, le seul composé insoluble que peuvent former les quatre espèces ioniques mises en présence (Ag^+ (aq) + Cl^- (aq) → AgCl (s)) ; son produit de solubilité est $1{,}77.10^{-10}$ (Annexe L).

On pourrait penser qu'il ne se formera pas un nouveau précipité car on a utilisé des quantités égales (proportions exactes de la réaction) de nitrate d'argent et de chlorure de potassium. En termes purement stœchiométriques, la réaction doit donc être totale, mais ne subsiste-t-il vraiment plus d'ions Ag^+ et Cl^- dans la solution après la formation de AgCl ? La solution filtrée ne contient-elle que les ions NO_3^- et K^+ qui n'ont pas participé à la réaction ?

Le chlorure d'argent n'est pas strictement insoluble, et la solution filtrée est saturée en AgCl. Elle contient encore des ions Ag^+ et Cl^- dont les concentrations, très faibles, satisfont à la relation :

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = K_s = 1{,}77.10^{-10}.$$

Ces deux concentrations sont d'autre part égales, puisqu'on n'a pas utilisé un excès de l'un des réactifs, de sorte que :

$$[Ag^+] = [Cl^-] = K_s^{1/2} = 1{,}33.10^{-5}.$$

La question posée peut donc être reformulée ainsi : « Se forme-t-il un précipité de chlorure d'argent si l'on mélange en volumes égaux une solution saturée an AgCl et une solution 0,1 M de KCl ? ». En effet, l'historique de la solution n'a pas à être pris en compte, à partir du moment où sa composition a pu être établie.

En doublant le volume de cette solution avec une solution 0,10 M de KCl, on crée dans le mélange une concentration imposée en ions Cl^- égale à $0{,}10\ mol.L^{-1} / 2 = 5{,}0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$ (en négligeant la concentration existant déjà dans la solution filtrée). D'autre part $[Ag^+]$ est également divisée par 2 et devient $6{,}6.10^{-6}\ mol.L^{-1}$.

Le produit ionique (produit des activités relatives) augmente donc, puisque :

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = 6{,}6.10^{-6} \times 5{,}0.10^{-2} = 3{,}3.10^{-7}.$$

Cette valeur étant supérieure à celle de K_s, il doit se produire une précipitation de AgCl. Si on considère que $[Cl^-]$ ne varie pas (sa variation ne peut excéder $6{,}6.10^{-6}$), le nouvel état d'équilibre correspondra à :

$$[Ag^+] \times 5{,}0.10^{-2} = 1{,}77.10^{-10}$$

d'où $$c(Ag^+) = 3{,}5.10^{-9}\ mol.L^{-1}.$$

La quantité d'argent qui va précipiter (sous forme de AgCl), dans 1 litre de solution, est donc :

$$6{,}6.10^{-6}\ mol - 3{,}5.10^{-9}\ mol \approx \mathbf{6{,}6.10^{-6}\ mol}.$$

La précipitation de l'argent qui était resté dans la solution après la première précipitation peut être considérée comme réellement totale. Mais il faut observer que la première précipitation avait déjà pratiquement totalement entraîné les ions Ag^+ de la solution initiale, puisque la concentration résiduelle était seulement $1{,}33.10^{-5}$ mol.L^{-1} (7 500 fois plus faible que la concentration initiale).

Prévision de précipitation

Exercice 16.6

a) Si on dissout 1,00 g de chlorure de fer(II) $FeCl_2$ dans un litre d'une solution de nitrate de plomb Pb $(NO_3)_2$ à 6,50 g.L^{-1}, se forme-t-il un précipité ?
b) Si oui, quelle est sa masse ? Si non, quelle masse de $FeCl_2$ peut-on encore dissoudre dans la solution sans provoquer de précipitation ?

Solution

■ *Quel est le précipité dont on peut attendre la formation ?*

La solution va contenir les quatre espèces ioniques Fe^{2+}, Pb^{2+}, NO_3^- et Cl^-.

Hormis les composés dont ils proviennent, qu'on sait solubles, ces ions peuvent *a priori* former encore les composés $Fe(NO_3)_2$ et $PbCl_2$. Les données de l'annexe L, dont $Fe(NO_3)_2$ est absent (tous les nitrates sont solubles), conduisent à penser que c'est $PbCl_2$ qui risque de précipiter, puisqu'il est très peu soluble ($K_s = 1{,}62.10^{-5}$).

■ *Quel est le critère permettant de savoir si du chlorure de plomb va précipiter ?*

a) Le produit ionique de $PbCl_2$, $[Pb^{2+}]\,[Cl^-]^2$, est le produit des activités relatives P des ions mis en solution :

$$PbCl_2\,(s) \rightleftarrows Pb^{2+}\,(aq) + 2\,Cl^-\,(aq)$$

dont la constante d'équilibre est K_s.

Il faut donc examiner si, après dissolution de $FeCl_2$, ce produit est supérieur ou égal à K_s.

- Si $P < K_s$, il n'y a pas de précipité, et on peut ajouter davantage de $FeCl_2$; la précipitation commencera lorsque P sera devenu égal à K_s.
- Si $P > K_s$, les ions introduits dans la solution ne peuvent pas s'y maintenir en totalité, et une précipitation a lieu pour rendre P égal à K_s.

Notez que P augmente par la seule augmentation de $[Cl^-]$ lorsqu'on dissout $FeCl_2$, mais diminue par la diminution simultanée de$[Pb^{2+}]$ et de $[Cl^-]$ au cours de la précipitation.

- *Calcul de P après dissolution de 1 g de* $FeCl_2$

➤ La concentration molaire de $Pb(NO_3)_2$ (331 g.mol^{-1}) est 6,50 g.L^{-1} / 331 g.mol^{-1} = $1{,}96.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Par conséquent :

$$[Pb^{2+}] = 1{,}96.10^{-2} \quad \text{et} \quad [NO_3^-] = 2 \times 1{,}96.10^{-2} = 3{,}92.10^{-2}$$

➤ 1 g de $FeCl_2$ (127 g.mol^{-1}) représente 1 g / 127 g.mol^{-1} = $7{,}87.10^{-3}$ mol, de sorte que :

$$[Fe^{2+}] = 7{,}87.10^{-3} \quad \text{et} \quad [Cl^-] = 2 \times 7{,}87.10^{-3} = 1{,}57.10^{-2}$$

➤ Le produit des activités relatives vaut donc :

$$P = [Pb^{2+}]\,[Cl^-]^2 = 4{,}83.10^{-6}.$$

• *Comparaison de P et de K_s*

K_s valant $1{,}62.10^{-5}$, P est inférieur à K_s et il n'y a pas de précipitation.

b) La précipitation $PbCl_2$ commence dès que P devient supérieur à K_s.

Les concentrations-limites, avant que la précipitation n'intervienne, sont donc celles pour lesquelles $P = K_s$.

$[Pb^{2+}]$ ne peut pas varier et P sera égal à K_s si $[Cl^-]$ satisfait à la condition :

$$1{,}96.10^{-2} \times [Cl^-]^2 = 1{,}62.10^{-5} \quad \text{d'où} \quad [Cl^-] = 2{,}87.10^{-2}.$$

Chaque mole de $FeCl_2$ donnant 2 moles de Cl^-, pour réaliser cette condition il faut dissoudre $2{,}87.10^{-2}$ mol / 2 = $1{,}44.10^{-2}$ mol de $FeCl_2$, soit 1,83 g. Puisqu'on en a déjà dissous 1 g, on peut encore en dissoudre **0,83 g**.

Exercice 16.7

On mélange 0,8 litre d'une solution $2{,}0.10^{-2}$ M de carbonate de sodium Na_2CO_3 et 0,2 litre d'une solution $2{,}0.10^{-2}$ M de sulfate de magnésium $MgSO_4$.

a) Y a-t-il précipitation d'un composé insoluble ?

b) Si oui, quelle est la masse du précipité et quelles sont les concentrations des ions qui le constituent restant en solution ? Si non, quelle quantité de carbonate de sodium peut-on encore introduire dans la solution sans provoquer une précipitation ?

Solution

La problématique de cet exercice est analogue à celle du précédent, auquel vous pouvez vous reporter si vous estimez que les commentaires, moins développés ici, sont insuffisants…

a) *Nature du précipité susceptible de se former*

Parmi les composés que peuvent former les quatre espèces ioniques simultanément présentes dans la solution, le carbonate de magnésium, $MgCO_3$ est le seul insoluble ; son produit de solubilité (Annexe L) est $K_s = 1{,}0.10^{-5}$.

Calcul du produit des activités relatives et comparaison avec K_s :

Dans le mélange les concentrations en Na_2CO_3 et en $MgCO_4$ ne sont plus les mêmes que dans les solutions initiales, puisque l'augmentation du volume (0,8 L + 0,2 L = 1 L) provoque une dilution des deux solutés. Les nouvelles concentrations des ions intéressants sont :

$$[CO_3^{2-}] = 2{,}0.10^{-2} \times (0{,}8 / 1) = 1{,}6.10^{-2}$$
$$[Mg^{2+}] = 2{,}0.10^{-2} \times (0{,}2 / 1) = 4{,}0.10^{-3}$$

et le produit des activités relatives vaut :

$$P = [CO_3^{2-}]\,[Mg^{2+}] = 6{,}4.10^{-5}.$$

P est supérieur à K_s et il doit donc se former un précipité de $MgCO_3$.

b) *Masse du précipité*

La quantité de $MgCO_3$ qui précipite, qu'on désignera par ξ, est telle que le produit des concentrations des ions CO_3^{2-} et Mg^{2+} restant dans un litre de solution soit égal à K_s en notant $[x]$ la quantité ξ divisée par 1 litre.

Après la précipitation,

$$[CO_3^{2-}]\,[Mg^{2+}] = (1{,}6.10^{-2} - [x])\,(4{,}0.10^{-3} - [x]) = 1{,}0.10^{-5}$$

ce qu'on peut écrire :

$$[x]^2 - 2{,}10^{-2}\,[x] + 5{,}4.10^{-5} = 0.$$

Cette équation a deux racines : $1{,}68.10^{-2}$ mol.L^{-1} et $3{,}2.10^{-3}$ mol.L^{-1}. La première ne peut être retenue puisque la quantité de $MgCO_3$ solide formée serait supérieure à la quantité initiale d'ions CO_3^{2-}.

Si $x = 3{,}2.10^{-3}$ mol.L^{-1}, les concentrations résiduelles dans la solution sont :

$$[CO_3^{2-}] = 1{,}6.10^{-2} - 3{,}2.10^{-3} = \mathbf{1{,}3.10^{-2}}$$

$$[Mg^{2+}] = 4{,}0.10^{-3} - 3{,}2.10^{-3} = \mathbf{8{,}0.10^{-4}}$$

(Vérification : le produit de ces deux concentrations est bien égal à K_s).

Le précipité étant constitué par $3{,}2.10^{-3}$ mol de $MgCO_3$ (M = 84 g.mol^{-1}), sa masse est 84 g.mol^{-1} × $3{,}2.10^{-3}$ mol = **2,69.10^{-1} g**.

Exercice 16.8 Précipitation sélective

On se propose de séparer les ions chromate CrO_4^{2-} et bromure Br^- contenus dans une solution de chromate de sodium Na_2CrO_4 $1{,}0.10^{-3}$ M et de bromure de sodium NaBr $2{,}0.10^{-3}$ M, en mettant à profit la différence de solubilité entre le chromate d'argent et le bromure d'argent.

Pour cela, on ajoute à la solution, de façon très progressive, une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$ très diluée.

a) Quel est le composé qui précipitera en premier ?

b) Lorsque l'autre commencera à précipiter, quelle sera dans la solution la concentration résiduelle des anions du premier ?

Solution

Les deux réactions de précipitation susceptibles de se produire sont caractérisées par les équations stœchiométriques :

$$2Ag^+\,(aq) + CrO_4^{2-}\,(aq) = Ag_2CrO_4\,(s)$$

et

$$Ag^+\,(aq) + Br^-\,(aq) = AgBr\,(s).$$

Les concentrations $c(CrO_4^{2-})$ et $c(Br^-)$ sont fixées, et la concentration $c(Ag^+)$, initialement nulle, augmente progressivement.

■ *Quelle est la raison pour laquelle les deux composés insolubles ne précipiteront pas simultanément ?*

La précipitation a lieu lorsque le produit ionique (produit des activités relatives), devient supérieur au produit de solubilité correspondant. Or les deux produits de solubilité sont différents (Annexe L) :

$$K_s\,(Ag_2CrO_4) = 1{,}12.10^{-12} \quad \text{et} \quad K_s(AgBr) = 4{,}95.10^{-13}.$$

Mais quel est le composé qui précipitera le premier (compte tenu du fait que les concentrations initiales des ions CrO_4^{2-} et Br^- ne sont pas les mêmes) ?

---

a) Il convient de déterminer, pour chacun des deux composés, le seuil de concentration en ions Ag^+ qui correspond au début de précipitation.

- Pour Ag_2CrO_4 : $c(CrO_4^{2-})$ dans la solution vaut $1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} et la précipitation a lieu pour la concentration $c(Ag^+)$ satisfaisant à la condition

$$1{,}0.10^{-3} \times [Ag^+]^2 = 1{,}12.10^{-12} \quad \text{c'est-à-dire} \quad [Ag^+] = \mathbf{3{,}3.10^{-5}}$$

- Pour AgBr : c(Br^-) dans la solution vaut $2{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}, et la précipitation de AgBr a lieu pour la concentration c(Ag^+) satisfaisant à la condition

$$2{,}0.10^{-3} \times [Ag^+] = 4{,}95.10^{-13} \quad \text{c'est-à-dire} \quad [Ag^+] = \mathbf{2{,}5.10^{-10}}.$$

La concentration en ions Ag^+ nécessaire à la précipitation de AgBr sera donc atteinte avant celle qui est nécessaire à la précipitation de Ag_2CrO_4 ; c'est AgBr qui précipitera le premier.

b) Pour que Ag_2CrO_4 commence à précipiter, c(Ag^+) doit être égal à $3{,}3.10^{-5}$ mol.L^{-1}. À ce moment, la concentration des ions Br^- restant en solution est donnée par :

$$[Br^-] \times 3{,}3.10^{-5} = 4{,}95.10^{-13}$$

d'où $$[Br^-] = 4{,}95.10^{-13} / 3{,}3.10^{-5} = \mathbf{1{,}5.10^{-8}}$$

Lorsque le chromate d'argent commence à précipiter, la concentration des ions Br^- a été réduite à $1{,}5.10^{-8}$ mol.L^{-1}, soit environ 1/130 000 de sa valeur initiale 2.10^{-3} mol.L^{-1}. On peut donc considérer que la précipitation successive des deux composés est très sélective.

Avez-vous remarqué que, dans ce calcul, l'augmentation de volume due à l'addition de la solution de nitrate d'argent a été négligée ? Pourtant il en résulte une dilution qui modifie les concentrations initiales. Pourquoi peut-on faire cette approximation ?

Supposons qu'on utilise une solution de nitrate d'argent 0,001 M. Pour obtenir la concentration en ions argent nécessaire à la précipitation du chromate d'argent, il faudrait en ajouter 33 mL à 1 litre de la solution initiale. La précipitation de AgBr commencerait dès la première goutte ajoutée. On peut donc négliger l'augmentation de volume de la solution due à l'addition du nitrate d'argent.

Équilibres de dissolution simultanés

Exercice 16.9

a) Quelles sont les concentrations molaires des espèces ioniques présentes dans une solution aqueuse en contact à la fois avec du chlorure de titane TiCl et du bromure de titane TiBr solides ?

b) Comment la solubilité naturelle de chacun de ces deux composés se trouve-t-elle modifiée dans cette situation ?

Solution

a) Procédons méthodiquement (*cf.* Introduction) :

1 **2** TiCl et TiBr sont deux composés ioniques très peu solubles (la valeur de leurs produits de solubilité – *cf.* Annexe L – l'atteste). Cependant une certaine quantité des ions qui les constituent passent en solution, et la solution contient donc les trois espèces ioniques Ti^+, Cl^- et Br^-.

Mais les deux équilibres

$$TiCl\,(s) \rightleftharpoons Ti^+\,(aq) + Cl^-\,(aq) \qquad (a)$$

et $$TiBr\,(s) \rightleftharpoons Ti^+\,(aq) + Br^-\,(aq) \qquad (b)$$

se trouvent couplés par le fait que les ions Ti^+ participent aux deux : il n'y a qu'une seule concentration c(Ti^+), même si les ions Ti^+ ont deux provenances, et cette concentration intervient dans les deux équilibres.

3 Si la réaction (a) se déplace vers la droite, c(Ti^+) augmente, et cela fait évoluer la réaction (b) vers la gauche. L'équilibre global qui s'établit dépend donc des deux produits de solubilité : les valeurs de [Ti^+], [Cl^-] et [Br^-] doivent satisfaire à la condition d'équilibre simultanément pour les deux réactions :

$$[Ti^+]\begin{cases}\times\,[Cl^-] = 1{,}7.10^{-4}\\ \times\,[Br^-] = 3{,}4.10^{-6}\end{cases}$$

4 Les relations liant les trois concentrations ioniques, utilisables pour leur calcul, sont au nombre de trois :

- Les deux expressions des produits de solubilité :

$$[Ti^+]\,[Br^-] = K_s\,(TiBr) \quad (1a) \qquad \text{et} \qquad [Ti^+]\,[Cl^-] = K_s\,(TiCl) \quad (1b)$$

- La relation :

$$[Cl^-] + [Br^-] = [Ti^+] \qquad (2)$$

traduisant le fait que, chaque fois qu'un ion Cl^- ou Br^- passe en solution, un ion Ti^+ y passe aussi.

5 Les seules données numériques dont on dispose sont les valeurs des deux K_s. Il faut donc chercher à exprimer les concentrations en fonction de ces deux constantes, et il est logique de chercher d'abord à exprimer [Ti^+], commun aux deux équilibres.

En tenant compte de (2), la relation (1a) peut s'écrire :

$$K_s(TiBr) = ([Ti^+] - [Cl^-])\,[Ti^+] \qquad (3)$$

D'autre part, (1b) donne :

$$[Cl^-] = \frac{K_s(TiCl)}{[Ti^+]} \qquad (4)$$

et en portant cette expression de [Cl^-] dans (3) on obtient :

$$K_s(TiBr) = \left([Ti^+] - \frac{K_s(TiCl)}{[Ti^+]}\right)[Ti^+]$$

ou

$$K_s(TiBr) = \frac{[Ti^+]^2 - K_s(TiCl)}{[Ti^+]}\,[Ti^+] = [Ti^+]^2 - K_s(TiCl)$$

ou encore

$$[Ti^+]^2 = K_s(TiBr) + K_s(TiCl)$$

d'où l'on tire finalement :

$$[Ti^+] = (3{,}45.10^{-6} + 1{,}75.10^{-4})^{1/2} = \mathbf{1{,}34.10^{-2}}$$

(4) permet alors de calculer [Cl^-] :

$$[Cl^-] = 1{,}75.10^{-4} / 1{,}34.10^{-2} = \mathbf{1{,}31.10^{-2}}$$

et de (2) on déduit :

$$[Br^-] = 1{,}34.10^{-2} - 1{,}31.10^{-2} = \mathbf{3{,}00.10^{-4}}.$$

b) Les solubilités des deux composés, considérés isolément, sont :

pour TiBr : $[s] = K_s^{1/2} = (3{,}45.10^{-6})^{1/2} = 1{,}86.10^{-3}$

pour TiCl : $[s] = K_s^{1/2} = (1{,}75.10^{-4})^{1/2} = 1{,}33.10^{-2}$.

Lorsqu'ils sont en présence l'un de l'autre, leurs solubilités deviennent :

pour TiBr : $[s'] = [Br^-] = 3{,}00.10^{-4}$

pour TiCl : $[s'] = [Cl^-] = 1{,}31.10^{-2}$.

6 Évaluation et interprétation du résultat :

On peut s'assurer que les relations (1a), (1b) et (2) sont bien vérifiées par les valeurs numériques qui ont été établies.

On remarque d'autre part que la solubilité du composé le plus soluble (TiCl) n'est presque pas modifiée, mais que celle du moins soluble est sensiblement réduite. Il s'agit d'un effet d'ion commun exercé par les ions Ti^+ provenant de TiCl ; il est ici relativement limité car les deux K_s ne diffèrent que d'un facteur 100 environ, mais s'ils diffèrent d'un facteur 1 000 ou plus, la solubilité du composé le moins soluble devient pratiquement nulle.

Voyez-vous l'analogie qui existe entre cette situation et celle de deux acides faibles de force différente dissous dans la même solution ?

Le moins faible des deux se dissocie comme s'il était seul et le plus faible n'apporte qu'une contribution le plus souvent négligeable à l'acidité de la solution (c'est-à-dire à la concentration des ions communs H_3O^+) [*Ex. 15.20*].

Exercice 16.10

> Si on introduit du chromate de potassium K_2CrO_4 dans une solution saturée de sulfate d'argent Ag_2SO_4, contenant un excès de solide, ce dernier, qui est blanc, se transforme en un solide rouge constitué de chromate d'argent Ag_2CrO_4.
> Comment peut-on expliquer ce changement de nature de la phase solide en équilibre avec la solution ?

Solution

■ *Cette situation présente une analogie avec celle qui est étudiée dans l'exercice précédent.*
Voyez-vous pourquoi ? Efforcez-vous d'abord de bien vous en rendre compte.

Dans l'exercice précédent, on étudiait le double équilibre de deux solides avec la même solubilité ; le plus soluble (ou le moins insoluble) se dissolvait prioritairement, et contrariait la dissolution de l'autre.

Dans le cas présent, il y a aussi deux composés très peu solubles, le sulfate et le chromate d'argent. D'après leurs produits de solubilité (Annexe L ; notez-les dès à présent), le sulfate est le plus soluble et au début il est le seul solide en contact avec la solution. Mais l'introduction d'ions chromate rend possible la formation du chromate d'argent, dont on observe la précipitation, accompagnée de la dissolution du sulfate.

L'analogie entre les deux cas apparaît ici ; le composé le plus soluble (sulfate) se dissout et l'autre (chromate) précipite, ce qui aboutit à la même situation finale que si, présent au début, il ne s'était pas dissous.

Mais les ions chromate ne peuvent pas réagir directement avec le sulfate solide, et il faut donc élucider par quelle(s) réaction(s) cette transformation se produit.

La transformation constatée se résume dans l'équation stœchiométrique :

$$Ag_2SO_4\,(s) + CrO_4^{2-}\,(aq) \rightleftarrows Ag_2CrO_4\,(s) + SO_4^{2-}\,(aq) \qquad (1)$$

qui n'est pas sans relation avec les deux équilibres de dissolution :

$$Ag_2CrO_4\,(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+\,(aq) + CrO_4^{-2}\,(aq) \qquad (2)$$

et $$Ag_2SO_4\,(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq) \qquad (3)$$

En effet, la réaction (1) est la somme de la réaction opposée de (2) et de la réaction (3) :

$$\begin{array}{lcll} CrO_4^{2-} + 2\,Ag^+ & = & Ag_2CrO_4 & K = 1/K_s\,(Ag_2CrO_4) \\ Ag_2SO_4 & = & 2\,Ag^+ + SO_4^{2-} & K' = K_s\,(Ag_2SO_4) \\ \hline Ag_2SO_4 + CrO_4^{2-} & = & Ag_2CrO_4 + SO_4^{2-} & K'' = K.K' \end{array}$$

(pour l'expression des constantes d'équilibre K, K' et K'', voir les exercices 14.9 et 14.10).

La constante d'équilibre de la réaction globale (1) vaut donc :

$$K'' = K_s\,(Ag_2SO_4) / K_s\,(Ag_2CrO_4) = 1{,}58.10^{-5} / 1{,}12.10^{-12} = 1{,}41.10^{7}.$$

Sa valeur très élevée justifie que la réaction (1) soit totale dans le sens 1 (→).

Ag_2SO_4 est moins insoluble que Ag_2CrO_4.

Solubilité en milieu acide

Exercice 16.11

La solubilité du nitrite d'argent $AgNO_2$ dans l'eau pure est $1{,}26.10^{-2}$ mol.L^{-1}, mais dans une solution d'acide nitrique de pH égal à 1 elle est $1{,}59.10^{-1}$ mol.L^{-1}.

a) Quelle est la raison de cette différence de solubilité ?

b) Comment pourrait-on retrouver par le calcul la valeur de sa solubilité en milieu acide ?

Solution

■ ***a)*** *Comment un milieu acide peut-il exercer une influence sur la solubilité du nitrite d'argent ? Quels ions sont en présence, et quelles réactions peut-il exister entre eux ?*

Le nitrite d'argent se dissout et se dissocie en donnant l'équilibre :

$$AgNO_2\,(s) \rightleftharpoons Ag^+\,(aq) + NO_2^-\,(aq)$$

et un accroissement de solubilité correspond à un déplacement de cet équilibre vers la droite, dont il faut comprendre la raison et le mécanisme.

Un milieu acide est caractérisé par une concentration élevée en ions H_3O^+. Ils sont sans action sur Ag^+, mais on peut imaginer qu'ils réagissent avec l'anion NO_2^- ; cette réaction est-elle vraisemblable ?

Cette réaction donnerait l'équilibre :

$$NO_2^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$$

et elle traduirait un certain caractère basique de NO_2^-. Or celui-ci est réel, puisque l'acide nitreux HNO_2 est un acide faible (Annexe K : $K_a = 6{,}3.10^{-4}$).

En milieu acide fort, la concentration $c(NO_2^-)$ est donc plus faible que dans l'eau pure, et la solubilité du nitrite d'argent, mesurée par la valeur de $c(Ag^+)$, est plus grande, puisque le produit $[Ag^+]\,[NO_2^-]$ reste, de toute façon, constant et égal à $K_s(AgNO_2)$.

■ ***b)*** *Quels sont les paramètres dont peut dépendre la solubilité du nitrite d'argent en milieu acide ?*

L'interprétation qui précède laisse supposer que la variation de solubilité observée dépend à la fois :

- de la valeur du produit de solubilité de $AgNO_2$: $K_s = [Ag^+]\,[NO_2^-]$(1)
- de la valeur de la constante d'acidité de HNO_2 : $K_a = \dfrac{[NO_2^-][H_3O^+]}{[HNO_2]}$ (2)
- du pH de la solution.

D'autre part, la solubilité du nitrite d'argent, dans ces conditions où une partie des ions NO_2^- qui en proviennent se protone pour donner HNO_2, est :

$$[s] = [Ag^+] = [NO_2^-] + [HNO_2] \qquad (3)$$

Il faut parvenir à exprimer s en fonction de K_s, de K_a et du pH (ou de $[H_3O^+]$).

(1) donne :
$$[NO_2^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{K_s}{[s]}$$

d'où, en tenant compte de (3) :
$$[HNO_2] = [Ag^+] - [NO_2^-] = [s] - \frac{K_s}{[s]}$$

La relation (2) devient alors :

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times \dfrac{K_s}{[s]}}{[s] - \dfrac{K_s}{[s]}} = \frac{[H_3O^+] \times K_s}{[s]^2 - K_s}$$

et on en déduit :

$$[s] = \left[K_s\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)\right]^{1/2}$$

La valeur de K_s se trouve dans l'Annexe L, mais elle peut-être calculée à partir de la solubilité dans l'eau pure : $K_s = [s]^2 = 1{,}58.10^{-4}$.

On trouve effectivement, pour la solubilité en milieu acide : s = **1,59.10^{-1} mol.L^{-1}**.

Exercice 16.12

> On suppose qu'un précipité, obtenu à partir d'une solution de nitrate d'argent, peut être soit du chlorure d'argent AgCl, soit du cyanure d'argent AgCN. L'addition d'acide nitrique provoque la dissolution de ce précipité.
> S'agissait-il de chlorure ou de cyanure d'argent ?

Solution

La situation étudiée dans l'exercice précédent montre que la solubilité augmente en milieu acide lorsque l'anion du composé ionique insoluble est la base conjuguée d'un acide faible. Cl^- est la base conjuguée de l'acide fort HCl, et ne se protone pas en milieu acide, même fort. Par contre CN^- est la base conjuguée de l'acide HCN qui est un acide faible ($pK_a = 9{,}2$) ; en milieu acide il se forme des molécules HCN, comme il se formait des molécules HNO_2 dans le cas de l'exercice précédent, avec la même conséquence sur la solubilité. **Il s'agissait de cyanure d'argent**.

Exercice 16.13 Solubilité des hydroxydes et pH

a) Quel est le pH d'une solution saturée d'hydroxyde de fer(II) $Fe(OH)_2$?
b) Quelle est la solubilité de l'hydroxyde $Fe(HO)_2$ dans une solution dont le pH est fixé à 10 ?
c) Si on ajoute de la soude (sans variation de volume appréciable) dans une solution 5.10^{-2} M de sulfate de fer(II) $FeSO_4$, à quel pH débute la précipitation de l'hydroxyde $Fe(OH)_2$?

Solution

■ *Pourquoi y a-t-il une relation entre le pH de la solution et la solubilité de cet hydroxyde ?*

La dissolution et la dissociation de $Fe(OH)_2$ sont caractérisées par l'équation stœchiométrique :

$$Fe(OH)_2\ (s) = Fe^{2+}\ (aq) + 2\ HO^-\ (aq)$$

et, si la concentration en ions HO^- est modifiée par une cause indépendante de cette réaction, l'équilibre est déplacé, ce qui revient à dire que la solubilité de $Fe(OH)_2$ est modifiée.

Le pH est représentatif de la concentration en ions H_3O^+ mais, dans l'eau, $[H_3O^+]$ et $[HO^-]$ sont deux grandeurs liées ($[H_3O^+]\ [HO^-] = 1.10^{-14}$). La valeur du pH détermine donc non seulement celle de $[H_3O^+]$ mais aussi celle de $[HO^-]$, et elle influe ainsi sur la solubilité de l'hydroxyde.

a) La connaissance du produit de solubilité de $Fe(OH)_2$ (Annexe L) permet de calculer sa solubilité s et la valeur de $[HO^-]$ dans sa solution saturée ; on en déduit ensuite facilement le pH.

Le produit de solubilité est : $K_s = [Fe^{2+}]\ [HO^-]^2 = 7{,}94.10^{-16}$ (1)

D'autre part : $[Fe^{2+}] = [s]$ et $[HO^-] = 2\ [s]$

La relation (1) peut donc s'écrire :

$$([s] \times (2\ [s])^2 = 4[s]^3) = 7{,}94.10^{-16} \quad \text{d'où} \quad s = 5{,}83.10^{-6}\ \text{mol.L}^{-1}.$$

Dans ces conditions :

$$[HO^-] = 2[s] = 1{,}17.10^{-5}$$
$$[H_3O^+] = 1.10^{-14} / [HO^-] = 8{,}55.10^{-10}$$
$$pH = -\log_{10} [H_3O^+] = \mathbf{9{,}1}.$$

b) Si pH = 10, $[H_3O^+] = 10^{-10}$ et $[HO^-] = 1.10^{-4}$

Cette valeur fixée pour $[HO^-]$ impose celle de $[Fe^{2+}]$, qui mesure s, puisque nécessairement :

$$[Fe^{2+}] \times (1.10^{-4})^2 = 7{,}94.10^{-16}$$

On en déduit : $[Fe^{2+}] = [s] = \mathbf{7{,}94.10^{-8}}$

c) Dans l'expression du produit ionique (produit des activités relatives [*Ex. 16.6*], $P = [Fe^{2+}]\ [HO^-]^2$, la valeur de $[Fe^{2+}]$ est fixée (5.10^{-2} mol.L^{-1}) et $[HO^-]$ augmente progressivement avec l'addition de la soude. La précipitation doit intervenir lorsque P atteint la valeur du produit de solubilité, c'est-à-dire lorsque :

$$5.10^{-2} \times [HO^-]^2 = 7{,}94.10^{-16}$$

Ceci se produit lorsque

$$[HO^-]^2 = 1{,}59.10^{-14} \quad \text{et} \quad c(HO^-) = 1{,}26.10^{-7}\ \text{mol.L}^{-1}$$

À ce moment,

$$[H_3O^+] = 1.10^{-14} / 1{,}26.10^{-7} = 7{,}94.10^{-8} \quad \text{et} \quad pH = \mathbf{7{,}1}.$$

Exercice 16.14 Solubilité des sulfures et pH

Se forme-t-il un précipité de sulfure de cadmium CdS si on dissout H_2S gazeux, à la concentration de 0,1 M, dans une solution de chlorure de cadmium $CdCl_2$ 0,05 M, dont le pH a été fixé à 1 par addition d'acide chlorhydrique ?

Solution

■ *Quelle est la réaction par laquelle pourrait se former le composé CdS ? Pourquoi pourrait-il ne pas se former ? Quel rôle joue l'acidité de la solution ?*

Le sulfure de cadmium CdS est très peu soluble ($K_s = 7{,}94.10^{-27}$) et sa formation, par réaction entre des ions Cd^{2+} et des ions S^{2-}, intervient si, dans la solution qui contient ces deux espèces ioniques,

$$P = [Cd^{2+}]\,[S^{2-}] \geq 7{,}94.10^{-27} \qquad (1)$$

La valeur de $c(Cd^{2+})$ est donnée (0,05 mol.L^{-1}), mais celle de $[S^{2-}]$ doit être déterminée. En effet, les ions S^{2-} proviennent de la dissociation de H_2S, diacide faible, qui donne deux équilibres de dissociation :

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \qquad K_{a1} = 1{,}0.10^{-7} \qquad (2)$$

et

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2} = 1{,}2.10^{-13} \qquad (3)$$

Ces deux équilibres sont influencés par le pH : plus le milieu est acide, plus la dissociation de H_2S rétrograde, et plus la concentration en ions S^{2-} diminue.

Cela revient à dire que (comme pour $AgNO_2$ dans l'exercice 16.11) CdS est d'autant moins insoluble que le pH est plus bas, et il peut effectivement exister un pH au-dessous duquel, compte tenu de la concentration en ions Cd^{2+}, le sulfure ne précipiterait pas.

La résolution du problème consiste donc surtout à établir une relation entre $[S^{2-}]$ et $[H_3O^+]$. Ensuite, il sera facile de voir si la condition (1) est satisfaite ou non.

On ne s'intéresse qu'à la valeur de $[S^{2-}]$ (et pas à celle de $[HS^-]$), en fonction de $[H_2S]$ et du pH On peut considérer que les deux équilibres (2) et (3), donnent l'équilibre global :

$$H_2S + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H_3O^+ + S^{2-} \qquad (4)$$

dont la constante d'équilibre est :

$$K = \frac{[H_3O^+]^2\,[S^{2-}]}{[H_2S]} = K_{a1} \cdot K_{a2} = 1{,}2.10^{-20}$$

On en tire :

$$[S^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \times [H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

et, dans le cas présent où $c(H_2S) = 1.10^{-1}$ mol.L^{-1} :

$$[S^{2-}] = \frac{1{,}2.10^{-21}}{[H_3O^+]^2} \qquad (5)$$

Il est possible maintenant de revenir à la question posée.

Si pH = 1, $[H_3O^+] = 1.10^{-1}$ et $[S^{2-}] = 1{,}2.10^{-19}$.

Donc $P = [Cd^{2+}]\,[S^{2-}] = 5.10^{-2} \times 1{,}2.10^{-19} = 6.10^{-21}$ et, puisque $P > K_s$, **la précipitation doit avoir lieu**.

Exercice 16.15 Précipitation sélective de sulfures

Une solution contient à la fois du chlorure de manganèse $MnCl_2$ (0,1 M) et du chlorure de fer(II) $FeCl_2$ (0,05 M), et on se propose d'utiliser la différence de solubilité qui existe entre les deux sulfures MnS et FeS pour séparer les deux métaux.

a) Dans quelles limites faut-il fixer et maintenir le pH de la solution pour que, en la saturant avec H_2S (0,1 M), on ne précipite effectivement qu'un seul des deux sulfures ? Lequel est-ce ?

b) Comment peut-on, ensuite, après avoir filtré ce premier précipité, faire précipiter l'autre sulfure ?

Solution

Le principe de la précipitation d'un sulfure métallique par H_2S, et le rôle du pH dans la réalisation des conditions rendant possible cette précipitation, ont été étudiés dans l'exercice précédent (qu'il faut donc avoir fait avant celui-ci).

La précipitation des deux sulfures MnS et FeS n'exige pas la même concentration minimale en ions S^{2-}, or $[S^{2-}]$ est fonction du pH (nous avons vu pourquoi et comment). Il doit donc être possible de choisir le pH de telle sorte qu'une seule des deux précipitations soit possible.

■ ***a)*** *Quelles sont les concentrations minimales en ions S^{2-} nécessaires pour chacune des deux précipitations ?*

- Pour MnS ($K_s = 2{,}50.10^{-13}$), il faut que

$$[Mn^{2+}]\,[S^{2-}] = 1.10^{-1} \times [S^{2-}] \geq 2{,}50.10^{-13}$$

d'où l'on peut tirer la condition :

$$c(S^{2-}) \geq 2{,}50.10^{-12}\ \text{mol.L}^{-1}.$$

- Pour FeS ($K_s = 6{,}31.10^{-18}$), il faut que

$$[Fe^{2+}]\,[S^{2-}] = 5.10^{-2} \times [S^{2-}] \geq 6{,}31.10^{-18}$$

d'où l'on peut tirer la condition :

$$c(S^{2-}) \geq 1{,}26.10^{-16}\ \text{mol.L}^{-1}.$$

La relation entre $[S^{2-}]$ et $[H_3O^+]$ qui a précédemment été établie [*Ex. 16.14*, relation (5)] permet de déterminer les concentrations en ions H_3O^+, et les pH, correspondant à ces conditions :

- Pour MnS : $[H_3O^+]^2 \leq \dfrac{1{,}2.10^{-21}}{2{,}50.10^{-12}}$ d'où $[H_3O^+] \leq 2{,}2.10^{-5}$ et pH $\geq 4{,}6$.

- Pour FeS : $[H_3O^+]^2 \leq \dfrac{1{,}2.10^{-21}}{1{,}26.10^{-16}}$ d'où $[H_3O^+] \leq 3{,}1.10^{-3}$ et pH $\geq 2{,}5$.

Conclusion ?

- Si pH < 2,5 : aucun des deux sulfures ne précipite.
- Si pH > 4,6 : les deux sulfures précipitent.
- Si 2,5 < pH < 4,6 : seul FeS précipite.

b) Après avoir fait précipiter FeS, il suffit de remonter le pH au-dessus de 4,6, par addition d'une base, en maintenant la saturation de la solution en H_2S pour précipiter MnS.

Exercice 16.16 Précipitation d'un hydroxyde

Quel volume d'ammoniac NH_3 (g), mesuré à 0 °C et sous 1 bar, faut-il dissoudre dans 100 litres d'une solution $1{,}5.10^{-2}$ M de nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2$ pour précipiter 99 % de magnésium sous forme d'hydroxyde $Mg(OH)_2$?

Solution

■ *L'ammoniac n'intervient pas directement dans la formation de l'hydroxyde : quel est son rôle ?*

La formation de l'hydroxyde se caractérise par l'équation stœchiométrique :

$$Mg^{2+}\ (aq) + 2\ HO^- = Mg\ (OH)_2\ (s).$$

L'hydroxyde précipite effectivement si le produit ionique $[Mg^{2+}]\ [HO^-]^2$ est supérieur au produit de solubilité de $Mg(OH)_2$ ($K_s = 1{,}82.10^{-11}$).

La concentration naturelle des ions HO^- dans l'eau (1.10^{-7} mol.L^{-1}) est beaucoup trop faible, mais si on introduit une base dans la solution, $[HO^-]$ peut devenir assez grand pour que la précipitation ait lieu. Or l'ammoniac est une base (faible), qui réagit avec l'eau ; l'équation stœchiométrique de cette réaction s'écrit :

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-$$

Il faut d'abord déterminer la valeur de $[HO^-]$ à atteindre et la valeur correspondante du pH, puis calculer la quantité d'ammoniac nécessaire pour atteindre ce pH.

➤ *Concentration finale de* Mg^{2+}

$Mg(OH)_2$ solide qui aura précipité sera en équilibre avec une solution dans laquelle $[Mg^{2+}]$ aura été réduit à 1/100 de sa valeur initiale, soit $1{,}5.10^{-2}$ mol.L^{-1} × 0,01 = $1{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1}.

➤ *Concentration en* HO^- *et* pH

On aura : $[Mg^{2+}]\ [HO^-]^2 = 1{,}5.10^{-4} \times [HO^-]^2 = 1{,}82.10^{-11}$

d'où $c(HO^-) = 3{,}48.10^{-4}$ mol.L^{-1}

$[H_3O^+] = 1.10^{-14} / 3{,}48.10^{-4} = 2{,}87.10^{-11}$

$pH = -\log_{10}[H_3O^+] = 10{,}5.$

La relation liant la concentration c_o de l'ammoniac dans la solution et le pH est $pH = 7 + (pK_a + \log_{10}[c_o])/2$, le pK_a à utiliser étant celui du couple NH_4^+ / NH_3 (9,2). On trouve $c_o = 6{,}3.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

Cette concentration étant à réaliser dans 100 litres de solution, il faut utiliser $6{,}3.10^{-3}$ mol.L^{-1} × 100 L = $6{,}3.10^{-1}$ mol d'ammoniac soit :

- en masse : 17 g.mol^{-1} × $6{,}3.10^{-1}$ mol ≈ 11 g
- en volume : 22,7 L.mol^{-1} × $6{,}3.10^{-1}$ = **14 L** (à 0 °C, sous 1 bar) de NH_3 (g).

Exercice 16.17 Précipitation et redissolution d'hydroxyde

On mélange 100 mL d'une solution d'ammoniac NH_3 2,0 M et 100 mL d'une solution de chlorure de magnésium $MgCl_2$ 0,02 M.

a) Quelle est la masse du précipité qui se forme ?

b) Si on ajoute dans la solution contenant ce précipité du chlorure d'ammonium NH_4Cl, on peut provoquer sa redissolution. Quelle masse minimale de

chlorure d'ammonium solide faut-il y introduire pour que cette redissolution soit complète ?

c) Comment pourrait-on empêcher la formation d'un précipité d'hydroxyde lors du mélange des deux solutions ?

D'après D. Plouin.

Solution

■ *Il ne peut être question de chercher les résultats chiffrés demandés sans savoir exactement ce qui se passe.*

• *Quelle est la nature du précipité obtenu en mélangeant les deux solutions ? Quel est le rôle de l'ammoniac ?*

• *Pourquoi l'addition ultérieure de chlorure d'ammonium dans la solution provoque-t-elle la redissolution du précipité ? (une aide : quelle propriété particulière possède un mélange d'ammoniac et de chlorure d'ammonium du point de vue acidobasique ?)*

Une solution d'ammoniac est basique et le précipité est constitué d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, dont la solubilité dépend du pH, car il détermine la valeur de $[HO^-]$ [*Ex. 16.16*].

Le mélange NH_3/NH_4Cl (en fait NH_3/NH_4^+) est un mélange-tampon [*Ex. 15.15*], dont le pH varie peu avec sa composition, autour de la valeur pH = pK_a = 9,2. L'addition du chlorure d'ammonium provoque la dissolution du précipité parce qu'elle abaisse le pH de la solution.

a) Les concentrations initiales, après le mélange des solutions mais avant la précipitation, sont deux fois plus faibles que dans les solutions séparées, puisque le volume a doublé :

$$[NH_3] = 1{,}0 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [Mg^{2+}] = 1{,}0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Le pH (celui d'une solution de base faible, avec pK_a = 9,2 et c_o = 1,0 mol.L^{-1}) est :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\,\text{p}K_a + \frac{1}{2}\,\log_{10}[c_o] = 11{,}6$$

donc $$[H_3O^+] = 2{,}5.10^{-12}$$

et $$[HO^-] = 1.10^{-14} / 2{,}5.10^{-12} = 4{,}0.10^{-3}$$

Le produit de solubilité de $Mg(OH)_2$ étant $K_s = 1{,}82.10^{-11}$, la concentration des ions Mg^{2+} restant en équilibre avec le précipité, est :

$$[Mg^{2+}] = \frac{K_s}{[HO^-]^2} = \frac{1{,}82.10^{-11}}{(4{,}0.10^{-3})^2} = 1{,}1.10^{-6}$$

Dans 1 litre, contenant initialement 1.10^{-2} mol d'ions Mg^{2+}, il en précipite donc $1.10^{-2} - 1{,}1.10^{-6} \approx 1.10^{-2}$ mol, et dans 200 mL, il en a précipité 1.10^{-2} mol / 5 = 2.10^{-3} mol. La masse molaire de l'hydroxyde étant 58 g.mol^{-1}, la masse du précipité est 58 g.mol^{-1} × 2.10^{-3} mol = **0,12 g**.

Ne pouvait-on pas parvenir à ce résultat plus simplement ?

Étant donné la très faible solubilité de l'hydroxyde, attestée par la valeur de son produit de solubilité, et la concentration en ammoniac, correspondant *a priori* à un pH relativement élevé, on pouvait prévoir que la précipitation du magnésium serait pratiquement complète (ce que confirme le calcul).

b) Il faut d'abord déterminer le pH à atteindre pour que la dissolution soit totale, puis calculer la composition du mélange-tampon assurant cette valeur du pH (en fait, la concentration en ammoniac est fixée à 1 mol.L^{-1} et seule celle des ions NH_4^+ est à déterminer).

Une fois le précipité redissous, $c(Mg^{2+})$ vaudra de nouveau 1.10^{-2} mol.L^{-1}. Puisqu'on cherche la quantité minimale de chlorure d'ammonium à ajouter, le pH à prendre en compte dans le calcul est celui qui correspond à la limite de solubilité de l'hydroxyde, avec cette valeur de $[Mg^{2+}]$.

On a donc :

$$[Mg^{2+}]\,[HO^-]^2 = K_s = 1{,}82.10^{-11} \quad \text{d'où} \quad [HO^-] = 4{,}3.10^{-5}\ \text{mol.L}^{-1}$$
$$[H_3O^+] = 1.10^{-14} / 4{,}3.10^{-5} = 2{,}3.10^{-10} \quad \text{et} \quad pH = 9{,}6.$$

Le pH d'un tampon NH_3/NH_4^+ est donné par la relation :

$$pH = pK_a + \log_{10}\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

et, avec $pK_a = 9{,}2$ et $c(NH_3) = 1.0$ mol.L^{-1}, on trouve $c(NH_4^+) = 0{,}4$ mol.L^{-1}. Pour 200 mL de solution, il faut donc dissoudre 0,4 mol.L^{-1} × 0,2 L = 8.10^{-2} mol, c'est-à-dire (M = 53,5 g.mol^{-1}) 53,5 g.mol^{-1} × 8.10^{-2} mol = **4,28 g** de chlorure d'ammonium.

c) Les conditions pour empêcher la précipitation sont les mêmes ; seul l'ordre des opérations est différent : si on dissout (au minimum) 4,28 g de chlorure d'ammonium dans 100 mL d'une solution de chlorure de magnésium 0,02 M, l'addition ultérieure de 100 mL de solution d'ammoniac 2,0 M ne provoque pas la précipitation de l'hydroxyde.

Exercice 16.18 Sels complexes

L'addition d'acide nitrique dans une solution du sel complexe d'argent $[Ag(NH_3)_2]^+Cl^-$ provoque la formation d'un précipité ; pourtant le nitrate d'argent est soluble.
Quelles sont la nature et l'origine de ce précipité ?

Solution

■ *HNO_3 peut-il réagir directement sur l'ion complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$?*

Dans cet ion les espèces qui le constituent (Ag^+,NH_3) sont dissimulées à leurs réactifs (la preuve en est que la présence d'ions Cl^- ne provoque pas la précipitation de chlorure d'argent). Mais n'y a-t-il pas, dans la solution, des espèces susceptibles de réagir avec un acide ?

Dans la solution, l'ion complexe (soluble), est en équilibre avec Ag^+ et NH_3 :

$$[Ag\,(NH_3)_2]^+\,(aq) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + 2NH_3\,(g)$$

mais la concentration des ions Ag^+ est trop faible pour que du chlorure d'argent précipite.

Lorsqu'on dissout HNO_3, les ions H_3O^+ qu'il produit réagissent avec NH_3 de la solution, et l'équilibre ci-dessus est déplacé vers la droite de sorte que $[Ag^+]$ augmente. Lorsque $[Ag^+]\,[Cl^-]$ devient plus grand que K_s (AgCl), il précipite du chlorure d'argent.

Complexation et solubilité

Exercice 16.19

Quelle masse de bromure d'argent AgBr peut-on dissoudre dans un litre d'une solution 1,0 M de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, où il se forme alors un complexe $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$?
Comparez cette quantité à celle qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau.

Remarque. La formation d'un complexe à partir de l'ion métallique d'un composé très peu soluble augmente, souvent dans des proportions considérables, sa solubilité.

Solution

■ *Voyez-vous l'analogie qui existe entre cette situation et l'augmentation de la solubilité de $AgNO_2$ (par exemple) en milieu acide [Ex. 16.11] ?*

Dans tous les cas, à la saturation de la solution, il y a égalité entre le produit ionique (produit des activités relatives) et le produit de solubilité K_s. Mais si l'un des ions est consommé dans un autre équilibre, de sorte que sa concentration dans la solution diminue, la concentration de l'autre doit augmenter, ce qui revient à dire qu'une quantité supplémentaire du composé doit se dissoudre, et que sa solubilité apparente augmente.

Dans le cas de $AgNO_2$, les anions NO_2^- étaient en grande partie transformés en molécules HNO_2, en raison de la faiblesse de l'acide nitreux.

Dans le cas présent, les cations Ag^+ participent à une réaction de complexation, et l'analogie entre les deux situations est que l'équilibre de dissolution est couplé avec un autre équilibre, acidobasique pour $AgNO_2$, de complexation pour AgBr.

Les deux équilibres sont associés et donnent un équilibre global :

$$\begin{array}{lcll} AgBr\,(s) & \rightleftharpoons & Ag^+\,(aq) + Br^-\,(aq) & K_s = 4{,}95.10^{-13} \\ Ag^+\,(aq) + 2S_2O_3^{2-}\,(aq) & \rightleftharpoons & [Ag\,(S_2O_3)_2]^{3-}\,(aq) & K_c = 3{,}2.10^{13} \\ \hline AgBr\,(s) + 2S_2O_3^{2-}\,(aq) & \rightleftharpoons & [Ag\,(S_2O_3)_2]^{3-}\,(aq) + Br^-\,(aq) & K = K_s.K_c \end{array}$$

On peut écrire pour l'équilibre global :

$$K = \frac{[[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}][Br^-]}{[S_2O_3^{2-}]^2} = K_s \cdot K_c \qquad (1)$$

On cherche la solubilité s de AgBr dans ces conditions, c'est-à-dire la quantité de AgBr solide qui se dissout dans un litre de solution. La valeur de $[Br^-]$ est représentative de cette quantité (puisqu'il n'arrive rien aux ions Br^- de AgBr qui se dissout) : $[s] = [Br^-]$.

D'autre part, étant donné la valeur très élevée de K_c qui indique que la réaction de complexation est pratiquement totale, on peut négliger la concentration en ions Ag^+ libres devant celle du complexe et poser que

$$[s] = [Br^-] \approx [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}.$$

Enfin, puisque la formation d'un ion complexe nécessite deux ions $S_2O_3^{2-}$:

$$[S_2O_3^{2-}] = 1{,}0 - 2[s]$$

La relation (1) devient alors :

$$\frac{[s]^2}{(1{,}0 - 2[s])^2} = K_s \cdot K_c = 15{,}8$$

d'où l'on tire : $s = 4{,}4.10^{-1}$ mol.L^{-1} (**soit 82,3 g.L^{-1}**).

Par ailleurs la solubilité de AgBr dans l'eau est $[s'] = (K_s)^{1/2} = 7{,}0.10^{-7}$ (ou $s' =$ **1,3.10^{-4} g.L^{-1}**). Elle est donc multipliée par $6{,}3.10^5$ dans la solution de thiosulfate.

N.B. On utilise le thiosulfate de sodium pour dissoudre le bromure d'argent des émulsions photographiques non impressionné par la lumière, au cours de l'opération du fixage faisant suite à l'action du révélateur qui réduit en argent métallique le bromure d'argent impressionné.

Exercice 16.20

Se produit-il un précipité (et, si oui, de quelle nature ?) lorsqu'on dissout 10 g d'iodure de potassium KI dans 250 mL d'une solution où l'on a déjà dissous 10 g de nitrate d'argent $AgNO_3$ et 20 g de cyanure de potassium KCN ? (Ag et CN^- forment un complexe $[Ag(CN)_2]^-$).

Solution

L'addition de KI (donc d'ions I^-) dans une solution de nitrate d'argent provoque normalement la précipitation d'iodure d'argent AgI. Mais la présence d'ions CN^-, qui complexent les ions Ag^+, fait diminuer leur concentration. La fait-elle diminuer suffisamment pour que la précipitation n'ait pas lieu, le produit $[Ag^+]\,[I^-]$ restant inférieur à K_s(AgI) ?

- *Concentrations molaires initiales* (avant complexation et/ou précipitation) :

– $AgNO_3$ (M = 170 g.mol^{-1}) ; 10 g correspondent à $5{,}9.10^{-2}$ mol (dans 250 mL) ; c(Ag^+) = $5{,}9.10^{-2}$ mol / 0,250 L = $2{,}4.10^{-1}$ mol.L^{-1}.

– KCN (M = 65 g.mol^{-1}); 20 g correspondent à $3{,}1.10^{-1}$ mol (dans 250 mL) ; c(CN^-) = $3{,}1.10^{-1}$ mol / 0,250 L = 1,2 mol.L^{-1}.

– KI (M = 166 g.mol^{-1}) ; 10 g correspondent à $6{,}0.10^{-2}$ mol (dans 250 mL) ; c(I^-) = $6{,}0.10^{-2}$ mol / 0,250 L = $2{,}4.10^{-1}$ mol.L^{-1}.

- *Calcul de* $[Ag^+]$ *après complexation* (avant addition de KI) :

La constante de complexation de $[Ag\,(CN)_2]^-$ est $K_c = 5{,}6.10^{18}$ (Annexe M), et d'autre part la concentration d'ions CN^- est stœchiométriquement suffisante pour complexer la totalité des ions Ag^+. On peut donc négliger la concentration des ions Ag^+ libres restant en solution devant celle du complexe, de sorte que :

$$[[Ag(CN)_2]^-] = 2{,}4.10^{-1}$$

et par suite : $c(CN^-) = 1{,}2 \text{ mol.L}^{-1} - (2 \times 2{,}4.10^{-1}) \text{ mol.L}^{-1} = 7{,}2.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Par définition,

$$K_c = \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{[Ag^+][CN^-]^2}$$

d'où l'on tire :

$$[Ag^+] = \frac{[[Ag(CN_2)]^-]}{K_c \times [CN^-]^2} = \frac{2{,}4.10^{-1}}{5{,}6.10^{18} \times (7{,}2.10^{-1})^2} = 8{,}3.10^{-20}$$

La signification du produit de solubilité de AgI ($K_s = 8{,}32.10^{-17}$) reste la même qu'en l'absence de la réaction de complexation ; l'iodure d'argent précipite si $[Ag^+]\,[I^-] > 8{,}32.10^{-17}$, donc si :

$$[I^-] > \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{8{,}32.10^{-17}}{8{,}3.10^{-20}} = 1{,}0.10^3$$

Il n'y a précipitation de AgI que si l'on dissout au moins $1{,}0.10^3$ moles de KI par litre, soit $2{,}5.10^2$ moles dans 250 mL.

Que pensez de ce résultat ?

La valeur numérique de ce résultat n'a pas de signification physique ; on ne peut évidemment pas dissoudre 166 kg d'iodure de potassium dans un litre d'eau… !

Il signifie simplement que (en raison de la valeur très élevée de la constante de complexation) l'argent est totalement protégé (on dit dissimulé à ses réactifs) et ne peut plus précipiter, en particulier sous la forme de AgI qui est pourtant l'un de ses sels les moins solubles.

Exercice 16.21

Un précipité de chlorure d'argent AgCl peut être redissous par addition d'ammoniac dans la solution où il se trouve.

Quelle quantité d'ammoniac faut-il pour dissoudre 4,27 g de chlorure d'argent, placé en suspension dans 500 mL d'eau ?

Solution

La dissolution du chlorure d'argent est en fait une véritable réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$AgCl\,(s) + 2\,NH_3\,(aq) = [Ag(NH_3)_2]^+\,(aq) + Cl^-\,(aq) \qquad (1)$$

Elle a eu lieu, en réalité, entre les ions Ag^+ de la solution, peu nombreux mais dont la consommation provoque un déplacement vers la droite de l'équilibre :

$$AgCl\,(s) \rightleftharpoons Ag^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

et en définitive tout se passe comme si la réaction avait lieu avec le solide.

De la même manière que dans l'exercice 16.19, on peut établir que la constante d'équilibre de la réaction (1) est égal au produit des deux constantes K_s (produit de solubilité de AgCl) et K_c (constante de complexation) :

$$K = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = K_s \cdot K_c = 1{,}77.10^{-10} \times 1{,}6.10^7 = 2{,}8.10^{-3} \qquad (2)$$

La complexation totale des 4,27 g de AgCl, qui représentent 0,03 mol, correspond à la formation de 0,03 mol de complexe dissous dans les 500 mL de la solution, et dont la concentration est donc :

$$[[Ag\,(NH_3)_2]^+] = 0{,}03\ mol\,/\,0{,}500\ L = 0{,}06\ mol.L^{-1}.$$

Parallèlement, tous les ions Cl^- se retrouvent dans la solution et

$$c(Cl^-) = 0{,}06\ mol.L^{-1}.$$

La relation (2), donne alors :

$$c(NH_3) = 1{,}13\ mol.L^{-1}.$$

Peut-on en conclure qu'il suffit, pour dissoudre le précipité, de réaliser cette concentration, donc de dissoudre dans 500 mL, $1{,}13\ mol.L^{-1} \times 0{,}500\ L = 0{,}57$ mol d'ammoniac ?

Il s'agit de la concentration d'ammoniac dans la solution, nécessaire pour réaliser les conditions de l'équilibre. Mais il s'y ajoute la quantité d'ammoniac nécessaire pour former le complexe, c'est-à-dire 2 × 0,03 mol = 0,06 mol.

Au total, il faut donc dissoudre dans les 500 mL d'eau 0,57 mol + 0,06 mol = **0,63 mol** d'ammoniac.

Exercice 16.22 Mesure de la solubilité par conductimétrie

La mesure, par conductimétrie, de la résistance électrique d'une solution de iodate de calcium saturée, à température ambiante, donne $R_{Ca(IO3)2} = 2\,420\ \Omega$. Dans les mêmes conditions, la mesure de la résistance d'une solution étalon de KCl, de conductivité égale à 10^{-2} S cm^{-1}, donne $R_2 = 85\ \Omega$.

a) Faire un schéma du montage utilisé et expliquer le mode de fonctionnement du conductimètre.

b) Calculer la valeur de la conductivité σ de la solution saturée en iodate de calcium à 25 °C.

c) Exprimer la conductivité de la solution saturée en fonction de la concentration des ions et de leur conductivité molaire à dilution infinie.

d) Écrire l'équilibre de solubilité de l'iodate et donner l'expression de K_s en fonction de la concentration des ions, puis en fonction de la solubilité s.

e) Exprimer la solubilité s en fonction de σ, calculer alors s et K_s.

f) La valeur de pK_s, trouvée dans les tables, est de 7,63 à 25 °C. Discuter de cette valeur et justifier l'hypothèse qui a été faite au cours du calcul.

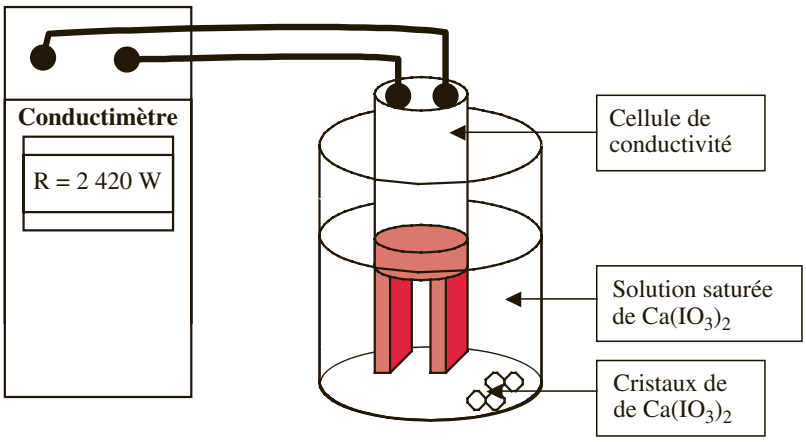
Données des conductivités molaires à dilution infinie de Ca^{2+} et IO_3^- à 25 °C :

$$\lambda°(Ca^{2+}) = 11{,}89\ mS\ m^2\ mol^{-1} \text{ et } \lambda°(IO_3^-) = 4{,}05\ mS\ m^2\ mol^{-1}.$$

Remarque : Attention aux unités !
La conductivité σ s'exprime en S/m (1S = 1Ω^{-1}), et les conductivités molaires ioniques λ en mS m^2 mol^{-1}

Solution

a)



Montage à réaliser pour mesurer la résistance d'une solution saturée de $Ca(IO_3)_2$.

La cellule de conductivité est constituée de deux plaques parallèles de platine platiné (c'est-à-dire recouvertes de particules très fines de platine afin d'augmenter la surface « active » de l'électrode). Le conductimètre est alimenté par un générateur de tension, U, branché aux bornes de la cellule de conductivité : un courant circule dont l'intensité I est mesurée par le conductimètre (En pratique, on utilise une tension alternative afin de limiter les phénomènes de polarisation d'électrode due à l'électrolyse qui résulterait de l'application d'une tension constante).

Comme nous l'avons déjà vu dans l'exercice 15.21, la résistance de la solution est : $R = U/I$ (loi d'Ohm). Celle-ci s'exprime en fonction de la conductivité σ selon : $R = \dfrac{\ell}{\sigma S}$. Le rapport ℓ/S, qui tient compte de la géométrie de la cellule, est souvent notée K_{cell} et appelée constante de cellule (ℓ représente la distance entre les deux électrodes et S la surface de celles-ci). Sa valeur est calculée à partir de la résistance d'une solution de référence dont la conductivité est connue.

b) Calcul de la constante de cellule $K_{cell} = \ell/S$ (sachant que R(sol.réf.) = 85 Ω et σ (sol.réf.) = 10^{-2} S.cm^{-1})

$$\mathbf{K_{cell} = R.\sigma = 85\ m^{-1}\ (= 0{,}85\ cm^{-1})}$$

Calcul de la conductivité de la solution saturée de $Ca(IO_3)_2$:

$$\sigma_{Ca(IO3)2} = K_{cell}/R_{Ca(IO3)2} = 85\ m^{-1}/2\ 420\ \Omega = \mathbf{0{,}0351\ S\ m^{-1}.}$$

c) En supposant que la conductivité molaire des ions varie assez peu avec leur concentration, on peut alors la supposer constante et l'assimiler à la valeur de la conductivité molaire obtenue à dilution infinie. (Nous reviendrons sur cette hypothèse à la fin de l'exercice).

La conductivité de la solution saturée de $Ca(IO_3)_2$ est reliée à la concentration en ions de la solution par la relation :

$$\sigma_{Ca(IO3)2} = c(Ca^{2+}).\lambda^\circ(Ca^{2+}) + c(IO_3^-).\lambda^\circ(IO_3^-).$$

d) L'équilibre de solubilité du iodate de calcium s'écrit :

$$Ca(IO_3)_2\ (s) = Ca^{2+}\ (aq) + 2\ IO_3^-(aq)$$

La solubilité s correspond à la concentration maximale de iodate de calcium qu'on peut dissoudre dans l'eau :

$$s/c^\circ = [Ca^{2+}] = [IO_3^-]/2$$

Le produit de solubilité est : $K_s = [Ca^{2+}].[IO_3^-]^2$ soit : $K_s = 4(s/c^o)^3$

e) D'après ce qui précède, on peut exprimer la conductivité σ en fonction de la solubilité s :

$$\sigma_{Ca(IO3)2} = s.[\lambda^\circ(Ca^{2+}) + 2\lambda^\circ(IO_3^-)]$$

soit :

$$s = \frac{\sigma}{\lambda^\circ(Ca^{2+}) + 2 \times \lambda^\circ(IO_3^{2-})}$$

On en déduit :

$$s = \frac{0{,}035\ Sm^{-1}}{0{,}01999\ Sm^2 mol^{-1}} = \mathbf{1{,}756\ mol.m^{-3} = 1{,}756*10^{-3}\ mol.L^{-1}} \text{ et } \mathbf{pK_s} = -\log K_s = \mathbf{7{,}66.}$$

L'accord avec la valeur tabulée est supérieur à 99,5 % près ce qui est satisfaisant et justifie donc l'hypothèse qui a été faite à la question c.

CHAPITRE 17

Réactions d'oxydoréduction et réactions électrochimiques en solution aqueuse

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière du chapitre 20 de la 6e édition du Cours de *Chimie physique.*

PRÉALABLES

- Définitions d'un oxydant, d'un réducteur, d'un couple redox et d'une réaction d'oxydoréduction.
- Définition et modes de détermination du degré d'oxydation d'un élément dans une molécule ou un ion.
- Constitution d'une cellule électrochimique, notion de demi-pile et de réaction électrochimique et rôle du pont salin.
- Notion de travail électrique et de potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$.
- Notion de potentiel d'électrode absolue et de force électromotrice d'une cellule électrochimique.
- Notion de potentiel d'électrode relatif et loi de Nernst.
- Notion de quantité d'électricité et loi de Faraday.

SAVOIR-FAIRE

- Déterminer le degré d'oxydation d'un élément dans une molécule ou un ion, à partir de sa structure de Lewis ou par différence, connaissant ceux des autres éléments.
- Utiliser les degrés d'oxydation pour reconnaître si une transformation chimique est une réaction d'oxydoréduction et pour en ajuster les nombres stœchiométriques.
- Effectuer les calculs stœchiométriques et volumétriques relatifs à un dosage par oxydoréduction.
- Calculer le potentiel d'électrode (loi de Nernst) et la f.e.m. d'une pile électrochimique dans les conditions de référence ou non.
- Prévoir le sens d'évolution spontané d'une réaction d'oxydoréduction dans les conditions de référence ou non.
- Calculer l'enthalpie libre molaire de référence, $\Delta_r G^\circ_m$, et la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels d'électrode.
- Décrire le fonctionnement d'une cellule voltaique (pile) électrochimique en convention générateur (pile et accumulateur et pile de corrosion) et en convention récepteur (électrolyse).
- Construire et utiliser les diagrammes de Pourbaix.
- Appliquer la loi de Faraday.

Les valeurs des potentiels de référence d'électrode se trouvent dans l'Annexe N, celles des électronégativités se trouvent dans l'annexe G.

Détermination des degrés d'oxydation

Exercice 17.1

Déduisez de la structure de Lewis des espèces suivantes les degrés d'oxydation des éléments qui les constituent :

a) AlH_3 c) CH_2Cl_2 e) H_3S^+ g) HCN i) ClO_2^- k) N_2 m) F_2O
b) ClNO d) PCl_4^+ f) NH_4NO_3 h) BF_4^- j) SOF_4 l) $KClO_4$ n) Na_2O_2

Solution

L'attribution d'un degré d'oxydation (D.O.) à chacun des éléments constituant un édifice covalent se base sur la comparaison du nombre normal d'électrons de la couche externe de l'atome avec le nombre d'électrons qui s'y trouvent après que les électrons de chaque liaison ont été effectivement donnés au plus électronégatif des deux atomes qu'elles lient (s'il s'agit d'atomes du même élément, chacun reçoit un électron du doublet).
Le degré d'oxydation est alors égal, en valeur algébrique, à la charge que porterait l'atome après cette attribution arbitraire des électrons de liaison.
Mais cette manipulation des électrons ne modifie pas leur nombre total de sorte que la somme algébrique des D.O. est nulle pour une molécule, et égale à la charge globale pour un ion (ne manquez pas de vérifier que vos D.O. satisfont bien à cette exigence).
La façon d'établir une structure de Lewis a été étudiée au chapitre 4. et particulièrement dans les exercices 4.3 à 4.8 où plusieurs des espèces citées ici ont été prises comme exemples. Voici peut-être une bonne occasion de faire sur ce sujet une révision…

Exemple : HClO, dont la structure est $H-\overline{\underline{Cl}}-\overline{\underline{O}}|$

Le classement des trois éléments par électronégativité décroissante est O > Cl > H, de sorte que le doublet de la liaison H–Cl doit être donné à Cl, et celui de la liaison Cl–O doit être donné à O.

Bilan :

- H a perdu son unique électron, son D.O. est + I ;
- Cl se retrouve avec 6 électrons externes, au lieu des 7 qu'il possède normalement, son D.O. est aussi + I ;
- O a gagné 2 électrons externes, et en possède 8 au lieu de 6, son D.O. est égal à – II (la somme algébrique des D.O. est bien nulle).

Souvent une molécule ou un ion peut être décrit par deux ou plusieurs structures de Lewis, la structure réelle étant un hybride de ces représentations différentes (mésomérie). La question se pose donc de savoir si les D.O. ainsi déterminés dépendent de la représentation utilisée.

Ainsi, HClO peut aussi être représenté par $H-\overline{\underline{Cl}}=\overset{\rangle}{\underline{O}}$, mais on attribue à O les deux doublets de sa double liaison avec Cl ; on retrouve le même résultat que précédemment.

Vous pouvez vérifier aussi que les diverses formes-limites utilisées dans l'exercice 4.8 pour décrire certains ions conduisent toutes, pour chacun de ces ions, aux même D.O.

Réponses a) $A1^{III}$, H^{-I}
b) Cl^{-I}, N^{III}, O^{-II}
c) C^0, H^I,Cl^{-I}
d) P^V, Cl^{-I}
e) S^{-II}, H^I
f) NH_4^+ : N^{-III}, H^I
NO_3^- : N^V, O^{-II}k) N^0 (corps simple)
g) H^I, C^{II}, N^{-III}l) K^+ : K^I ; ClO_4^- : Cl^{VII}, O^{-II}
h) B^{III}, F^{-I} m) F^{-I}, O^{II}
i) Cl^{III}, O^{-II} n) Na^I, O^{-I}.
j) S^{VI}, O^{-II}, F^{-I}

Exercice 17.2

Déterminez le degré d'oxydation de l'élément souligné dans chaque formule, sans établir explicitement la structure de Lewis de la molécule ou de l'ion.

a) $K_2\underline{C}O_3$ c) $\underline{Al}_2O_3$ e) $\underline{Cr}O_2^-$ g) $H\underline{I}O_4$ i)$\underline{As}_2O_5$
b) $\underline{Br}O_3^-$ d) $\underline{V}O_4^{3-}$ f) $[\underline{Cu}(NH_3)_4]^{2+}$ h) $\underline{N}_2O_5$ j)$Na_3\underline{As}O_4$

Solution

Le degré d'oxydation d'un élément dans un édifice covalent peut être déterminé très simplement si ceux des autres éléments constitutifs de cet édifice sont plus ou moins évidents a priori : le D.O. cherché est égal à la différence entre 0 (pour une molécule), ou la charge globale (pour un ion), et la somme des D.O. des autres éléments.

Les éléments dont le D.O. est *a priori* certain sont :

- O : toujours – II, sauf s'il est lié à F (seul élément plus électronégatif que lui), et dans les peroxydes (H_2O_2) où son D.O. est – I.
- H : toujours I s'il est lié à un non-métal, et – I s'il est lié à un métal.
- Métaux alcalins (Li, Na, K) : toujours I (sauf pour l'élément à l'état métallique).

Exemple : $Na_2B_4O_7$. En appelant x le D.O. de B.

Na^I : charge totale …… + 2

O^{-II} : charge totale …… – l4

$2 - 14 + 4x = 0$, d'où $x = +3$ (B^{III})

(en raisonnant sur l'ion $B_4O_7^{2-}$, on aurait posé $-14 + 4x = -2$).

Réponses a) C^{IV} c) Al^{III} e) Cr^{III} g) I^{VII} i) As^v
b) Br^v d) V^v f) Cu^{II}h) N^v j) As^v

Exercice 17.3 Ajustement des nombres stœchiométriques des réactions d'oxydoréduction

Les transformations suivantes sont-elles des réactions d'oxydoréduction ? Ajuster les nombres stœchiométriques de l'équation correspondante en la complétant éventuellement pour tenir compte de la nature aqueuse acide ou basique du milieu.

a) $(BrO_3^- + N_2H_4) \rightarrow (Br^- + N_2)$

b) $(ClO^- + AsO_2^-) \rightarrow (Cl^- + AsO_4^{3-})$ (milieu basique)

c) $(S_2O_3^{2-} + MnO_4^-) \rightarrow (SO_4^{2-} + Mn^{2+})$ (milieu acide)
d) $(H_3PO_3) \rightarrow (PH_3 + H_3PO_4)$
e) $(SO_2 + Cr_2O_7^{2-}) \rightarrow (Cr^{3+} + HSO_4^-)$ (milieu acide)
f) $(Cl_2 + HO^-) \rightarrow (Cl^- + ClO_3^-)$
g) $(IO_3^- + I^-) \rightarrow I_2$
h) $(ClO_4^- + Sn^{2+}) \rightarrow (Cl^- + Sn^{4+})$

Solution

Une réaction redox associe nécessairement une oxydation et une réduction : un élément voit son D.O. augmenter et un autre le voit diminuer (parfois, il peut s'agir du même élément, dont une partie est oxydée et l'autre réduite ; c'est alors une dismutation).

Pour savoir si une réaction est une réaction d'oxydoréduction, il faut donc repérer si au moins un élément est oxydé ou réduit. Dans l'affirmative, une confirmation sera apportée par la mise en évidence d'une modification inverse de l'état d'oxydation d'un autre élément.

Il n'est pas nécessaire, en général, de déterminer les D.O. de tous les éléments présents dans les réactifs, puis dans les produits. Le plus souvent, entre autres, l'oxygène (combiné) garde son D.O. – II, H et les métaux alcalins (combinés) gardent leur D.O. + I.

Lorsqu'une réaction se produit en solution, l'équation stœchiométrique doit être écrite pour les espèces chimiques (ions et molécules) qui s'y trouvent et qui sont transformés chimiquement ; on ne fait pas apparaître les ions spectateurs.

Exemple : 1) On n'écrit pas : $NH_4Cl\,(aq) + KOH\,(aq) = NH_3\,(aq) + KCl\,(aq) + H_2O$
mais : $NH_4^+ + HO^- = NH_3 + H_2O$.

Tous les D.O. se conservent : N^{-III}, H^{I}, Cl^{-I}, K^{I}, O^{-II}. Il s'agit d'une réaction acidobasique comportant un échange de proton H^+.

2) $MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$.

Ni O (le plus électronégatif des éléments présents), ni H (toujours lié à un élément plus électronégatif que lui, Cl ou O) ne peuvent avoir changé de D.O. Il reste Mn et Cl :

- pour Cl, cela saute aux yeux, puisque son D.O. est nul dans Cl_2 et ne l'est pas (c'est – I) dans HCl ;
- pour Mn, il faut procéder comme dans l'exercice 17.2 : son D.O. est IV dans MnO_2 et II dans $MnCl_2$.

Il s'agit donc bien d'une réaction d'oxydoréduction et les deux demi-réactions sont caractérisées par les équations stœchiométriques :

$$Mn^{IV} + 2e^- = Mn^{II}$$

et

$$Cl^{-I} = Cl^0 + e^-$$

et les réactions électrochimiques s'écrivent :

$$\mathbf{MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- = Mn^{2+} + 2\,H_2O}$$

$$\mathbf{2\,Cl^- = Cl_2 + 2\,e^-}$$

noter que l'équation stœchiométrique exige que deux Cl^{-I} soient oxydés pendant qu'un seul Mn^{IV} est réduit.

Dans les équations stœchiométriques proposées, on voit que certains réactifs ont leur degré d'oxydation qui varie au cours de leur transformation ; il en découle que ces équations caractérisent des réactions d'oxydoréduction.

Il faut maintenant ajuster les nombres stœchiométriques de ces réactions redox qui sont souvent lourdes, avec des valeurs élevées des nombres stœchiométriques, qu'il n'est pas toujours aisé d'ajuster. La prise en compte des variations des degrés d'oxydation rend la tâche plus facile. Voici pour commencer quelques indications méthodologiques d'ordre général.

1) On détermine d'abord quel élément est oxydé et lequel est réduit, en attribuant à chacun un D.O. initial et un D.O. final. Ayant ainsi défini les deux demi-réactions d'oxydation et de réduction, on leur applique éventuellement un coefficient multiplicateur, de façon que la quantité des électrons cédés par le réducteur soit égal à la quantité des électrons reçus par l'oxydant. On aboutit alors à une équation stœchiométrique (du point de vue de l'échange des électrons) de la forme :

$$n\ \mathrm{ox}_1 + m\ \mathrm{red}_2 = n\ \mathrm{red}_1 + m\ \mathrm{ox}_2$$

où ox et red représentent non des espèces chimiques réelles mais les éléments concernés par la réaction. En prenant l'exemple 2 précédent, ce serait :

$$\mathrm{Mn}^{\mathrm{IV}} + 2\ \mathrm{Cl}^{-\mathrm{I}} = 2\ \mathrm{Cl}^{0} + \mathrm{Mn}^{\mathrm{II}} \qquad (1)$$

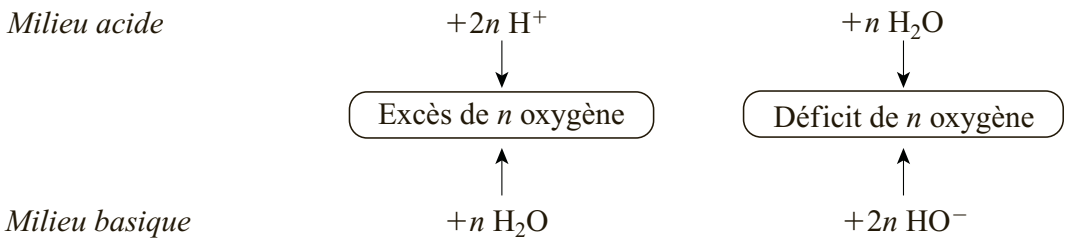
2) Pour établir ensuite une équation stœchiométrique, il faut prendre en compte le fait que les éléments oxydés et réduits ne sont pas à l'état d'atomes isolés, mais se trouvent inclus dans des espèces moléculaires ou ioniques. Ainsi, Mn^{IV} est un élément constitutif du composé MnO_2, tandis que Cl^0 se trouve sous la forme moléculaire Cl_2 et que Cl^{-I} se trouve sous la forme de l'ion simple Cl^-.

On se trouve alors devant une situation qui n'est pas particulière aux réactions d'oxydoréduction, et l'ajustement se réalise, plus ou moins par tâtonnements, de la manière habituelle [*Ex. 12.1*]. Mais il faut prendre garde que le rapport stœchiométrique oxydant/réducteur précédemment établi (comme dans l'équation (1) ci-dessus) ne soit pas modifié par le fait que certaines espèces contiennent plus d'un atome de l'élément concerné.

Il n'est pas toujours facile d'ajuster les nombres stœchiométriques de l'oxygène et de l'hydrogène (les O et les H), et on le fait généralement en dernier lieu. Souvent, pour y parvenir, il faut faire intervenir le fait que la réaction ait lieu en milieu acide ou basique. Voici les recettes utiles pour l'oxygène, dans l'hypothèse où l'un des membres de l'équation contient une quantité n d'oxygène de plus que l'autre :

En milieu acide, on ajoute $2n\ H^+$ du côté où il y a un excès d'oxygène, et $n\ H_2O$ de l'autre côté.

En milieu basique, on ajoute $n\ H_2O$ du côté où il y a un excès d'oxygène, et $2n\ HO^-$ de l'autre côté.



Bien entendu, les charges électriques ainsi introduites devront, en s'y ajoutant aux autres, créer aussi l'équilibre électrique.

N.B. Par simplification, en solution acide, on écrit souvent H^+ au lieu de H_3O^+, bien que le proton libre n'existe pas en milieu aqueux.

a) Les deux-demi réactions sont caractérisées par les équations stœchiométriques :

Oxydation : $N^{-II} = N^0 + 2e^-$

Réduction : $Br^{V} + 6e^- = Br^{-I}$

Sur la base de six électrons échangés, la réduction d'un Br^V correspond à la réduction de trois N^{-II} :

$$Br^V + 3\ N^{-II} = Br^{-I} + 3\ N^0.$$

Comme les molécules N_2H_4 et N_2 contiennent 2 N, le nombre d'atomes d'azote participant à la réaction est nécessairement pair et les nombres stœchiométriques doivent donc être multipliés par 2 :

$$2\ Br^V + 6\ N^{-II} = 2\ Br^{-I} + 6\ N^0.$$

L'équation stœchiométrique correspondante est donc :

$$\mathbf{2\ BrO_3^- + 3\ N_2H_4 = 2\ Br^- + 3\ N_2 + 6\ H_2O}.$$

b) Oxydation : $As^{III} = As^V + 2e^-$

Réduction : $Cl^I + 2e^- = Cl^{-I}$

L'équation stœchiométrique de l'équation redox est donc :

$$As^{III} + Cl^I = As^V + Cl^{-I}$$

et dans l'équation stœchiométrique globale les nombres stœchiométriques sont tous égaux à 1 :

$$ClO^- + AsO_2^- = Cl^- + AsO_4^{3-}$$

Mais il y a trois oxygène à gauche et quatre à droite ; d'autre part, la somme des charges n'est pas la même dans les deux membres. La mise en œuvre du procédé indiqué plus haut conduit à ajouter (puisque la réaction a lieu en milieu basique) 2 HO^- dans le premier membre et H_2O dans le second :

$$\mathbf{ClO^- + AsO_2^- + 2\ HO^- = Cl^- + AsO_4^{3-} + H_2O}.$$

c) Oxydation : $S^{II} = S^{VI} + 4e^-$

Réduction : $Mn^{VII} + 5e^- = Mn^{II}$

L'équation stœchiométrique de la réaction redox doit donc s'établir sur la base de 20 électrons (4 × 5) échangés :

$$5\ S^{II} + 4\ Mn^{VII} = 5\ S^{VI} + 4\ Mn^{II}.$$

Le nombre stœchiométrique de soufre étant nécessairement pair (en raison de la formule de l'ion $S_2O_3^{2-}$), les nombres stœchiométriques doivent être multipliés par 2 :

$$10\ S^{II} + 8\ Mn^{VII} = 10\ S^{VI} + 8\ Mn^{II}.$$

L'équation stœchiométrique de la réaction est :

$$5\ S_2O_3^{2-} + 8\ MnO_4^- = 10\ SO_4^{2-} + 8\ Mn^{2+}.$$

Ni le nombre d'oxygène, ni la somme des charges, ne sont identiques dans les deux membres. Il y a 47 oxygène à gauche et 40 seulement à droite et, puisque la réaction a lieu en milieu acide, l'ajustement s'obtiendra en ajoutant 14 H^+ à gauche et 7 H_2O à droite :

$$\mathbf{5\ S_2O_3^{2-} + 8\ MnO_4^- + 14\ H^+ = 10\ SO_4^{2-} + 8\ Mn^{2+} + 7\ H_2O}.$$

(Sans le secours, au départ, des degrés d'oxydation, il n'aurait pas été aisé d'aboutir à ce résultat… ! Mais, une fois la correspondance S–Mn trouvée, la suite relève de la routine.)

d) Oxydation : $(P^{III} = P^{V} + 2e^{-}) \times 3$
Réduction : $P^{III} + 6e^{-} = P^{-III}$
Réaction redox : $4\ P^{III} = P^{-III} + 3\ P^{V}$ (dismutation)
Réaction chimique : $\mathbf{4\ H_3PO_3 = PH_3 + 3\ H_3PO_4}$

e) Oxydation : $(S^{IV} = S^{VI} + 2e^{-}) \times 3$
Réduction : $(Cr^{VI} + 3e^{-} = Cr^{III}) \times 2$
Réaction redox : $3\ S^{IV} + 2\ Cr^{VI} = 3\ S^{VI} + 2\ Cr^{III}$
Réaction chimique : $\mathbf{3\ SO_2 + Cr_2O_7^{2-} + 5\ H^{+} = 2\ Cr^{3} + 3\ HSO_4^{-} + H_2O}$

f) Oxydation : $Cl^{0} = Cl^{V} + 5e^{-}$
Réduction : $(Cl^{0} + e^{-} = Cl^{-1}) \times 5$
Réaction redox : $6\ Cl^{0} = 5\ Cl^{-1} + Cl^{V}$ (dismutation)
Réaction chimique : $\mathbf{3\ Cl_2 + 6\ HO^{-} = 5\ Cl^{-} + ClO_3^{-} + 3\ H_2O}$

g) Oxydation : $(I^{-I} = I^{0} + e^{-}) \times 5$
Réduction : $I^{V} + 5e^{-} = I^{0}$
Réaction redox : $I^{V} + 5^{-I} = 6\ I^{0}$ (inverse de dismutation)
Réaction chimique : $\mathbf{IO_3^{-} + 5\ I^{-} + 6\ H^{+} = 3\ I_2 + 3\ H_2O}$

h) Oxydation : $(Sn^{II} = Sn^{IV} + 2e^{-}) \times 4$
Réduction : $Cl^{VII} + 8e^{-} = Cl^{-I}$
Réaction redox : $4\ Sn^{II} + Cl^{VII} = 4\ Sn^{IV} + Cl^{-I}$
Réaction chimique : $\mathbf{4\ Sn^{2+} + ClO_4^{-} + 8\ H^{+} = 4\ Sn^{4+} + Cl^{-} + 4\ H_2O}$

Exercice 17.4 Dosage par réaction d'oxydoréduction

Pour doser l'éthanol (alcool ordinaire) $H_3C–CH_2OH$ contenu dans une solution aqueuse, on peut procéder ainsi :

1) On oxyde l'éthanol en éthanal $H_3C–CH=O$ par le bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, qui se réduit en sel de chrome (Cr^{3+}). Comme le point d'équivalence n'est pas perceptible directement, on emploie une quantité (connue) de bichromate dont on est certain qu'elle représente un excès par rapport à l'éthanol.

2) On dose l'excès de bichromate en le faisant réagir sur de l'iodure de potassium Kl. Cette réaction libère du diiode I_2, à son tour dosé par une solution de titre connu de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, qui se transforme en tétrathionate de sodium $Na_2S_4O_6$. La fin de la réaction est repérable par la disparition de la couleur brune du diiode en solution.

On applique cette méthode pour doser l'éthanol, sur un échantillon de 5 mL de solution, et on utilise successivement :

- 100 mL de solution de bichromate de potassium 0,10 M ;
- 50 mL de solution d'iodure de potassium 0,50 M ;
- 78 mL de solution de thiosulfate de sodium 0,30 M.

Quelle est la concentration molaire de l'éthanol dans sa solution ?

Quel est le degré alcoolique de cette solution (% d'éthanol en volume) ?

Solution

L'énoncé est suffisamment explicite quant à la méthode, mais rien n'est possible si on ne dispose pas des équations stœchiométriques des réactions réalisées. Essayez d'abord de les établir vous-même, sans aide.

- *Oxydation de l'éthanol en éthanal* : dans la transformation de $H_3C–\underline{C}H_2$ en $H_3C–\underline{C}H=O$, l'oxydation concerne le carbone fonctionnel, souligné dans les formules, dont le D.O. passe de – I à + I. L'élément chrome est réduit du D.O. VI au D.O. III (comme dans la réaction e) de l'exercice précédent).
- *Réaction du bichromate avec l'iodure de potassium* : la formation de diiode I_2 (D.O. = 0) à partir des ions I^- de KI (D.O. = – I), indique qu'il s'agit aussi d'une oxydoréduction, dans laquelle, comme précédemment, le chrome est réduit du D.O. VI au D.O. III.
- *Réaction du diiode avec le thiosulfate* : la transformation de $S_2O_3^{2-}$ en $S_4O_6^{2-}$ est une oxydation pour le soufre, dont le D.O. passe de II à 2,5 (sur la valeur fractionnaire de ce D.O., qui rend impossible l'utilisation des chiffres romains, voir la note à la fin de l'exercice).

- *Réaction éthanol-bichromate* : l'essentiel est de connaître l'équivalence éthanol-bichromate. Sur la base de six électrons échangés, on voit qu'une mole de bichromate oxyde trois moles d'éthanol. Il est facultatif d'établir l'équation stœchiométrique complète, dont le seul intérêt serait de montrer que cette oxydation exige un milieu acide, ce que savent bien tous les chimiste (en pratique, on emploie le mélange sulfochromique, mélange d'acide sulfurique et de bichromate) :

$$3\ H_3C–CH_2OH + Cr_2O_7^{2-} + 8\ H^+ = 3\ H_3C–CH=O + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \qquad (a)$$

- *Réaction iodure-bichromate* : Sur la base de six électrons échangés également, on constate qu'une mole de bichromate oxyde six moles d'iodure de potassium. L'équation stœchiométrique complète s'écrit :

$$6\ I^- + Cr_2\ O_7^{2+} + 14\ H^+ = 3\ I_2 + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \qquad (b)$$

- *Réaction iodure-thiosulfate (cf. note)* : l'équation stœchiométrique, pour deux électrons inchangés, s'écrit :

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (c)$$

La stratégie consiste à calculer les différentes quantités mises en jeu dans les trois réactions a, b et c à partir des avancements de réaction notés ξ_a, ξ_b et ξ_c et des équations stœchiométriques.

Reportons dans un tableau les valeurs des quantités des différentes espèces suivant au dosage, exprimées en fonction des avancements de réaction.

$H_3C–CH_2OH$	$Cr_2O_7^{2-}$	I_2	$S_2O_3^{2-}$
$n_0 - 3\ \xi_a = 0$	$n_1 - \xi_a - \xi_b = 0$	$n_2 = 3\ \xi_b = \xi_c$	$n_3 - 2\ \xi_c = 0$

La quantité n_3 de thiosulfate utilisée dans la réaction c permet de calculer ξ_c, soit :

$$\xi_c = \frac{n_3}{2} = \frac{0{,}30\ \text{mol.L}^{-1} \times 0{,}078\ \text{L}}{2} = 0{,}0115\ \text{mol}$$

La quantité de diiode formée dans la réaction b permet de calculer ξ_b, soit :

$$\xi_b = \frac{\xi_c}{3} = \frac{0{,}0115\ \text{mol}}{3} = 0{,}0036\ \text{mol}$$

La quantité de bichromate versée en excès permet de calculer ξ_a, en effet :

$$\xi_a = n_1 - \xi_b$$

où n_1 est la quantité totale de bichromate utilisée soit :

$$n_1 = 0{,}10 \text{ mol.L}^{-1} \times 0{,}100 \text{ L} = 0{,}01 \text{ mol.}$$

On obtient ainsi :

$$\xi_a = 0{,}01 \text{ mol} - 0{,}0036 \text{ mol} = 0{,}0064 \text{ mol}$$

La quantité d'éthanol contenue dans l'échantillon de 5 mL de solution est :

$$n_0 = 3\ \xi_a = 3 \times 0{,}0064 \text{ mol} = 0{,}0192 \text{ mol}$$

La concentration molaire en alcool de la solution est donc :

$$c(C_2H_5OH) = \frac{0{,}0192 \text{ mol}}{5.10^{-3} \text{ L}} = \mathbf{3{,}8\ mol.L^{-1}}$$

Le degré alcoolique s'exprime par le pourcentage en volume d'alcool contenu dans la solution. Le volume molaire de l'alcool se calcule à partir de sa masse volumique, $\rho = 0{,}789$ g.mL^{-1} et de sa masse molaire $M = 46$ g.mol^{-1} (*cf.* Annexe D) :

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{46 \text{ g.mol}^{-1}}{0{,}789 \text{ g.mL}^{-1}} = 58{,}30 \text{ mL mol}^{-1}$$

Le volume d'alcool est donc :

$$0{,}0192 \text{ mol} \times 58{,}30 \text{ mL mol}^{-1} = 1{,}11 \text{ mL}$$

Le pourcentage d'alcool en volume et donc :

$$100 \times \frac{1{,}11 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} = \mathbf{22\ \%}$$

ce qui correspond à 22 °.

Remarque : Dans l'ion $S_4O_6^{2-}$, le D.O. de S déterminé globalement (comme dans l'exercice 17.2) est 2,5. L'explication de cette anomalie réside dans le fait que les quatre S ne se trouvent pas au même D.O. En effet, la formule de cet ion est $(O_3S–S–S–SO_3)^{2-}$ et les deux S centraux sont au D.O. 0 alors que les deux autres sont au D.O. V (la moyenne de ces quatre valeurs de D.O. est bien 2,5). Mais l'ensemble des quatre S représente en quelque sorte un D.O. global égal à 10.

Il en est de même pour l'ion $S_2O_3^{2-}$ (dont la formule plus développée est $(S–SO_3)^{2-}$) et où l'un des S est au D.O. – I alors que l'autre est au D.O. V. La valeur II déterminée par un calcul global n'est donc, elle aussi, qu'une moyenne entre deux D.O. différents.

L'équation stœchiométrique de la réaction redox de la demi-réaction d'oxydation du thiosulfate ne peut donc, en toute rigueur, que s'écrire d'une façon globale, qui justifie toutefois bien que deux électrons sont fournis à l'oxydant (ce qui est essentiel) :

$$2\ S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$$
$$(4S)^{VIII} = (4S)^{X} + 2e^- .$$

Exercice 17.5 Constitution d'une pile électrochimique

La réaction d'oxydoréduction entre le zinc Zn et les ions argent Ag^+, dont l'équation stœchiométrique s'écrit : $Zn + 2\ Ag^+ = Zn^{2+} + 2\ Ag$, peut être réalisée de deux façons différentes.

a) Lesquelles ? Représenter la pile électrochimique qu'il faudrait alors réaliser pour effectuer cette réaction.

b) Quel est le rôle du pont salin ? Indiquer, en le justifiant, le sens de circulation des charges (anions et cations) dans le pont salin lorsque la pile débite du courant.

c) Pour mesurer la tension de la pile, on met un millivoltmètre entre ses bornes. Quelle caractéristique technique doit présenter un bon millivoltmètre ? Dans ces conditions, peut-on considérer que la pile est à l'équilibre, qu'en est-il de chacune des demi-piles ?

Solution

a) La réaction d'oxydoréduction entre le zinc qui est un métal ordinaire et les ions issus d'un métal noble, l'argent, peut en premier lieu se réaliser très simplement en mettant en contact les réactifs en trempant une pièce de zinc dans une solution contenant des ions Ag^+ (solution de nitrate d'argent $AgNO_3$ par exemple). On observe alors la formation d'un dépôt d'argent métallique sur le zinc, tandis que celui-ci s'oxyde (formation de Zn^{2+}) et se dissout dans la solution.

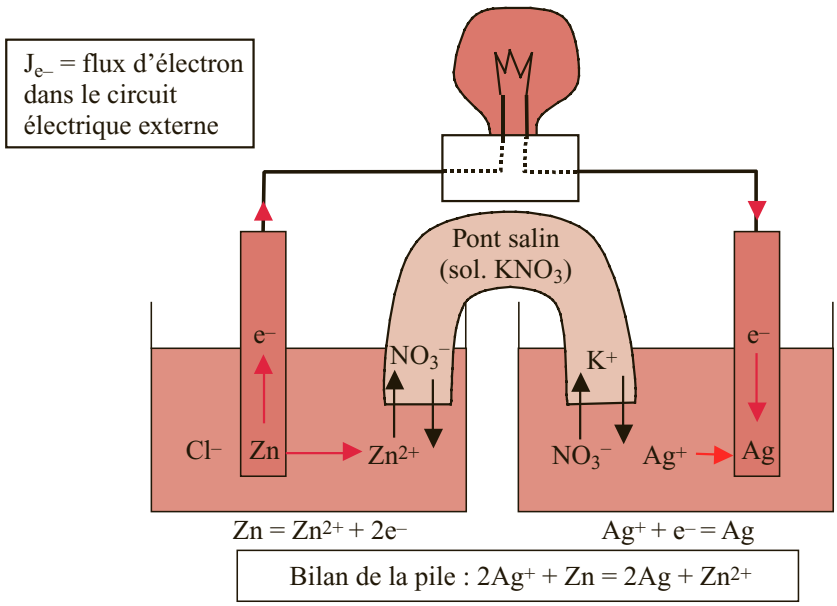
On peut aussi réaliser la pile électrochimique : $Zn/Zn^{2+} \,||\, Ag^+/Ag$

La réaction redox peut, théoriquement, se décomposer en deux réactions électrochimiques (ou demi-réaction redox) :

$(Ag^+ + e^- = Ag) \times 2$

$Zn = Zn^{2+} + 2\ e^-$

$Zn + 2\ Ag^+ = Zn^{2+} + 2\ Ag$



Il faut que ces réactions électrochimiques (réaction de réduction des ions argent et réaction d'oxydation du zinc) ne se produisent pas au même endroit. Pour cela on fabrique une pile (figure ci-dessous) : deux demi-piles sont réalisées en mettant en contact une pièce de métal avec une solution électrolytique contenant ses ions (Ag/solution $AgNO_3$ et Zn/solution $ZnCl_2$). Dans chaque demi-pile se produit une réaction électrochimique. Enfin, afin d'assurer la continuité ionique entre les deux demi-piles, celles-ci doivent être reliées par un pont salin. Les deux pièces de métal (appelées électrode d'argent et électrode de zinc) constituent alors les pôles électriques de la pile ainsi formée.

Néanmoins, dans cette configuration, la réaction redox ne peut pas réellement se dérouler puisque le zinc et les ions argent sont électriquement isolés ; les électrons produits par l'oxydation du zinc ne peuvent pas parvenir aux ions Ag^+ pour les réduire. Pour que la réaction d'oxydoréduction puisse avancer, il est nécessaire de relier les pôles (électrode d'argent et électrode de zinc) par un circuit électrique externe passif, constitué par exemple d'une ampoule électrique, d'un petit moteur ou d'une résistance.

b) Le pont salin permet la continuité de la conduction ionique entre les deux solutions, tout en empêchant qu'elles se mélangent trop rapidement. Rappelons que dans les solutions électrolytiques, la circulation des charges se fait par le déplacement des ions. Le pont salin doit donc être un bon conducteur ionique. Il peut être réalisé avec une solution concentrée d'un électrolyte (KNO_3 par exemple) inactif chimiquement, immobilisée dans un tube en U par deux bouchons poreux.

Sur la figure précédente, nous avons fait figurer le sens de déplacement des différentes charges (électrons et ions) lorsque la pile débite du courant. Les flèches rouges représentent le sens de déplacement des espèces électro-actives impliquées dans les réactions électrochimiques. Par exemple, pour la demi pile Ag/solution $AgNO_3$, les ions Ag^+ de la solution migrent jusqu'à l'électrode d'argent pour y être réduits par les électrons provenant de l'oxydation du zinc réalisée dans l'autre demi pile. Lorsque les ions Ag^+ sont réduits, des charges positives disparaissent de la solution et doivent être remplacées. Les ions positifs du pont salin (K^+ dans la figure) migrent vers la solution d'$AgNO_3$ pour compenser la disparition des cations Ag^+, tandis que les anions contenus dans celle-ci vont migrer dans le pont salin. Cela conduit aux flèches noires sur la figure précédente.

Un raisonnement similaire pour la demi pile Zn/solution $ZnCl_2$, montre qu'au contraire dans cette solution, la réaction d'oxydation entraîne l'augmentation de la concentration en ions Zn^{2+}. Pour compenser leur excès, ceux-ci vont migrer dans le pont salin tandis que les anions contenus dans ce dernier migrent vers la solution de $ZnCl_2$.

Le pont salin permet ainsi d'assurer le transport des charges (ions) entre les deux solutions et de maintenir ainsi l'électroneutralité.

c) Un bon voltmètre doit permettre de mesurer une tension U entre deux conducteurs électroniques sans que cela entraîne une circulation de courant ($I = 0$). D'après la loi d'Ohm, le courant qui circule entre les bornes du voltmètre est tel que $I = U/R_i$, où R_i est la résistance interne du voltmètre. Un bon voltmètre doit donc présenter une résistance interne R_i quasi-infinie (en pratique, supérieure à 1 méga-ohm ($10^6\ \Omega$).

Dans ces conditions, la pile est en circuit ouvert : la réaction redox ne peut avancer. Par contre dans chaque demi-pile où se produit une réaction électrochimique est à l'équilibre : ainsi par exemple, l'argent et ses électrons sont en équilibres avec les ions Ag^+ de la solution :

$$Ag\ (\text{métal}) \leftrightarrow Ag^+\ (\text{solution}) + e^-\ (\text{métal}).$$

Les électrons sont portés par l'électrode d'argent. La réaction électrochimique s'est produite entre un solide et la solution dans laquelle il plonge : il s'agit d'une réaction hétérogène.

Exercice 17.6 Utilisation des potentiels électrochimiques

Considérons la pile $Zn/Zn^{2+} \,||\, Ag^+/Ag$ qui est le siège d'une réaction redox caractérisé par l'équation stœchiométrique : $Zn + 2\,Ag^+ = Zn^{2+} + 2\,Ag$.

a) Quelles sont les réactions électrochimiques qui se produisent dans chaque demi-pile ?

b) Exprimer, à l'aide des potentiels électrochimiques, les potentiels absolus d'électrode correspondant à chaque demi-pile. Ceux-ci sont-ils calculables, mesurables ?

c) En déduire l'expression de la fem de la pile, $E = \phi_{Ag} - \phi_{Zn}$, en fonction des potentiels chimiques des espèces Ag, Ag^+, Zn et Zn^{2+}.

d) Exprimer l'enthalpie libre molaire (ΔrG_m) de la réaction redox qui se produit dans la pile à l'aide des potentiels chimiques.

e) Déduire des expressions obtenues en c et d, la relation fondamentale de la thermodynamique électrochimique $\Delta rG_m = -n\,FE$. En déduire le critère d'évolution spontanée utilisé pour les réactions redox.

f) À partir des valeurs données dans l'annexe N, calculer à 25 °C, la fem de référence de la pile, l'enthalpie libre molaire de référence, ΔrG°_m, de la réaction redox ainsi que la constante d'équilibre. Qu'en concluez-vous ?

Données : $R = 8{,}314\ J\ K^{-1}mol^{-1}$ et $F = 96\,500\ C\ mol^{-1}$

On considère généralement qu'une constante d'équilibre K supérieure à 10^6 caractérise une réaction totale.

Solution

a) Dans la demi-pile contenant l'électrode d'Ag plongeant dans la solution d'ions Ag^+ se produit la réaction électrochimique caractérisée par l'équation : $\mathbf{Ag^+ + e^- = Ag}$.

Dans la demi-pile contenant l'électrode de Zn plongeant dans la solution d'ions Zn^{2+} se produit la réaction électrochimique caractérisée par l'équation : $\mathbf{Zn^{2+} + 2e^- = Zn}$.

b) D'une façon très générale, la condition thermodynamique de l'équilibre électrochimique est donnée par la relation : $\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$, où $\tilde{\mu}_i$ est le potentiel électrochimique du constituant i et ν_i le nombre caractérisant ce constituant dans l'équation stœchiométrique telle que :

$\tilde{\mu}_i$ = potentiel chimique + travail électrique = $\mu_i + z_i F\phi_\alpha$

où z_i est le nombre de charges portées par l'espèce i, F est la constante de Faraday et ϕ_α est le potentiel électrique de la phase α qui contient l'espèce i.

Pour la demi-pile Ag/Ag^+ on peut donc écrire : $\tilde{\mu}_{Ag^+} - \tilde{\mu}_{Ag} + \tilde{\mu}_{e^-} = 0$

et, en séparant, dans cette expression, les potentiels chimiques du travail électrique des ions

on obtient : $\mu_{Ag^+} + F\phi_{sol} - \mu_{Ag} + \mu_{e^-} - F\phi_{Ag} = 0$

L'argent n'est pas chargé : son potentiel électrochimique est réduit à son potentiel chimique. ϕ_{sol} et ϕ_{Ag} représentent respectivement le potentiel de la solution contenant les ions Ag^+, et le potentiel de l'argent contenant les électrons ; μ_{e^-} est le potentiel chimique des électrons dans le métal.

La différence de potentiel ($\phi_{Ag} - \phi_{Sol}$), appelée potentiel absolu d'électrode ou potentiel de Galvani, s'obtient en séparant les termes électrostatiques et les termes chimiques :

$$\phi_{Ag} - \phi_{Sol} = \frac{1}{F}(\mu_{Ag^+} - \mu_{Ag} + \mu_{e^-})$$

Cette différence de potentiel ne peut pas être mesurée car on ne sait mesurer qu'une différence de potentiel entre deux conducteurs électroniques (métaux). Elle n'est pas non plus calculable car le potentiel chimique de l'électron ainsi que le potentiel électrique de la solution ne sont définis qu'à une constante près.

Pour la demi-pile Zn/Zn^{2+} on obtient de la même façon :

$$\phi_{Zn} - \phi_{Sol} = \frac{1}{F}(\mu_{Zn^{2+}} - \mu_{Zn} + 2\mu_{e^-})$$

c) Par convention, la différence de potentiel, notée ΔV entre les deux électrodes d'une cellule électrochimique s'écrit $\Delta V = V_{dr} - V_g$ où V_{dr} est le potentiel de l'électrode de droite et V_g est le potentiel de l'électrode de gauche. On place à droite le pôle positif et à gauche le pôle négatif de telle sorte que ΔV soit positive ; on l'appelle alors force électromotrice, fem, de la pile, notée E ($E > 0$).

$E = \phi_{Ag} - \phi_{Zn} = \phi_{Ag} - \phi_{sol} + \phi_{sol} - \phi_{Zn} = (\phi_{Ag} - \phi_{sol}) - (\phi_{Zn} - \phi_{sol})$,

qui s'écrit alors : $E = \frac{1}{F}(\mu_{Ag^+} - \mu_{Ag}) - \frac{1}{2F}(\mu_{Zn^{2+}} - \mu_{Zn})$

d) La réaction redox se produisant spontanément dans la pile est caractérisée par l'équation :

$Zn + 2\ Ag^+ = Zn^{2+} + 2\ Ag$. L'enthalpie libre molaire de cette réaction chimique est, par définition : $\Delta rG_m = \sum_i \nu_i \mu_i$ soit $\Delta_r G_m = \mu_{Zn^{2+}} + 2\mu_{Ag} - \mu_{Zn} - 2\mu_{Ag^+}$

e) À partir des expressions obtenues en c et d, on en déduit : $\Delta rG_m = \mathbf{-2\ F\ E}$.

Il est important de noter que la fem de la pile est une grandeur positive alors que la réaction spontanée qui se produit dans la pile a un ΔrG_m négatif .

Il existe une relation simple de proportionnalité entre la différence de potentiel aux bornes d'une pile, en circuit ouvert et l'enthalpie libre molaire de réaction, $\Delta_r G_m$, de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans la pile.

Le critère général d'évolution spontanée $\Delta rG_m < 0$ peut être remplacé en électrochimie par l'inégalité $E(fem) > 0$.

f) Lorsque les activités des constituants sont prises égales à 1 (conditions de référence), la pression étant fixée à $1.013\ 10^5$ Pa, la relation précédente s'écrit plus généralement :

$$E^\circ = -\frac{1}{nF}\Delta_r G_m{}^\circ$$

E° est appelée fem de référence de la pile. Dans cette relation, n est le nombre d'électrons échangés entre les deux couples oxydoréducteurs (qui est aussi le plus petit commun multiple des nombres stœchiométriques des électrons qui figurent dans les équations caractérisant les réactions électrochimiques).

Par ailleurs, la constante d'équilibre K dépend de l'enthalpie libre molaire de la réaction par la relation : $\Delta rG^\circ{}_m = -\ R\ T \ln K$

Il vient alors $E^\circ = (R\ T / n\ F).\ln K$

D'après l'annexe N, les potentiels de référence (relatifs) des couples Ag^+/Ag et Zn^{2+}/Zn sont $E^\circ{}_{Ag+/Ag} = 0{,}799$V/ESH et $E^\circ{}_{Zn2+/Zn} = -\ 0{,}763$V/ESH. On en déduit à 298 K, E°, $\Delta rG^\circ{}_m$ et K :

$E^\circ = E^\circ{}_{Ag+/Ag} - E^\circ{}_{Zn2+/Zn} = 1{,}562$ V $\Delta rG^\circ{}_m = \mathbf{-\ 301,466\ kJmol^{-1}}$ et $K = \mathbf{7\ 10^{52}}$

Cette valeur est beaucoup plus élevée que la valeur de 10^4 pour laquelle la réaction est supposée totale : on peut donc en conclure que la réaction étudiée est totale.

Exercice 17.7 Critère d'évolution spontanée des réactions d'oxydoréduction

Considérons la pile $Zn/Zn^{2+} \,||\, Fe^{3+}, Fe^{2+}/Pt$.

a) Quelles sont les réactions électrochimiques qui se produisent dans chaque demi-pile. A quel type d'électrode correspond chacune de ces demi-piles ?

b) Calculer, à 25 °C les potentiels d'électrode ou potentiels de Nernst de chaque demi-pile. En déduire la fem de la pile et sa polarité. Dire quelle est l'anode et quelle est la cathode ainsi que le sens spontané d'évolution de la pile. Quelle est la réaction redox qui se produit dans la pile ?

c) On branche une résistance aux bornes de la pile. Que se passe-t-il au sein de la pile et à l'extérieur :

au cours du temps, comment évoluent la tension aux bornes et le courant dans le circuit externe ?

quel est le sens de circulation des ions dans la pile (sans oublier le pont salin) et des électrons dans la résistance ?

comment évoluent les concentrations des espèces électro-actives dans les solutions de chaque demi-pile ?

d) Pour quelle valeur de la résistance (1 Ω, 100 Ω, 10 000 Ω) peut-on faire l'hypothèse d'un fonctionnement pseudo-réversible de la pile ? Justifier votre réponse.

e) En faisant un bilan de la transformation d'énergie au cours de la décharge supposée réversible de la pile, retrouver la relation fondamentale de la thermodynamique électrochimique $\Delta_r G = -\, n\, F\, E$, où E est la fem de la pile et n est le nombre stœchiométrique des électrons (figurant dans l'équation des réactions électrochimiques) échangés entre les deux demi-piles.

On supposera que la fem reste constante lors de la décharge de la pile.

f) Calculer alors les concentrations des ions à l'équilibre.

Données : $V_{(Zn2+)} = V_1 = 50\ cm^3$ et $V_{(Fe3+/Fe2+)} = V_2 = 100\ cm^3$, la concentration c des ions est 10^{-2} mol L^{-1} dans chaque solution. Le zinc est en large excès.

Solution

a) La réaction électrochimique qui se produit dans la demi-pile Zn/solution (Zn^{2+}) est caractérisée par l'équation : $\mathbf{Zn^{2+}_{aq} + 2\, e^-_{(M)} = Zn_{(M)}}$

Il s'agit d'une électrode constituée par un métal (M) se trouvant en équilibre avec ses ions (M^{n+}) en solution aqueuse (aq), appelée électrode de 1° espèce.

La réaction électrochimique qui se produit dans la deuxième demi-pile est caractérisée par l'équation : $\mathbf{Fe^{3+}_{(aq)} + e^-_{(Pt)} = Fe^{2+}_{(aq)}}$.

C'est une électrode de platine (métal noble inactif électrochimiquement) qui trempe dans une solution contenant un oxydant (Fe^{3+}) et son réducteur (Fe^{2+}), appelée électrode de 3ème espèce.

b) Par définition, le potentiel de l'électrode Zn^{2+}/Zn s'écrit :

$E_{Zn2+/Zn} = E^\circ_{Zn2+/Zn} + (R\,T / 2\,F) \times \ln\,[a(Zn^{2+})/a(Zn)]$.

ou encore : $E_{Zn2+/Zn} = -\,0.763$ V/ESH $+\ 0.03$ V.$\log_{10}\,[a(Zn^{2+})/a(Zn)]$.

En solution suffisamment diluée (inférieures à 10^{-2} mol L^{-1}), on peut confondre les activités des ions avec leurs concentrations. Par ailleurs, l'activité d'un solide pur est prise égale à 1 ; il vient alors (avec $c(Zn^{2+}) = 0{,}01$ mol/L) :

$E_{Zn2+/Zn} = -0{,}763$ V/ESH + 0,03 V/ESH . $\log_{10}[Zn^{2+}]$ = **– 0,823 V/ESH**.

Pour le couple Fe^{3+}/Fe^{2+}, nous pouvons aussi écrire :

$E_{Fe3+/Fe2+} = 0{,}771$ V/ESH + 0,06 V × $\log_{10}([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$ = **0,771 V/ESH**.

Dans ces conditions, la fem de cette pile vaut : $E = E_{Fe3+/Fe2+} - E_{Zn2+/Zn}$ = **1,594 V**.

Le pôle positif correspond à la demi-pile Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+} et le pôle négatif à la demi-pile Zn/Zn^{2+}. Le sens d'évolution spontanée de la réaction redox se produisant dans la pile correspond à celui qui correspond à une fem positive, soit :

$2\ Fe^{3+} + Zn = 2\ Fe^{2+} + Zn^{2+}$.

L'anode est par définition le lieu de la réaction d'oxydation ; c'est ici la demi-pile Zn/Zn^{2+}, et la cathode est le lieu de la réduction qui correspond à la demi-pile Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}.

c) Lorsqu'on branche une résistance aux bornes de la pile, on ferme le circuit électrique et la pile peut évoluer jusqu'à la fin de la réaction rédox. Celle-ci sera atteinte lorsque $\Delta_r G_m = 0$, c'est-à-dire lorsqu'au cours du temps, la fem ainsi que le courant tendront vers zéro pour s'annuler à l'équilibre chimique.

Les électrons circulent dans le circuit externe du lieu où ils sont produits (une oxydation se produit à l'anode : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$) vers le lieu où ils sont consommés (une réduction se produit à la cathode : $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$), soit du pôle négatif au pôle positif. Les cations sont consommés à la cathode et produits à l'anode, donc ils vont migrer de l'anode à la cathode et les anions vont aller en sens inverse de la cathode à l'anode (*cf.* figure exercice 17.5).

D'après ce qui précède, la concentration des cations Fe^{3+} va diminuer au pôle positif, tandis que celle des cations Fe^{2+} va augmenter. Au pôle négatif, la concentration des ions Zn^{2+} va augmenter tandis que la quantité de Zn va diminuer.

d) Un fonctionnement réversible ou quasi-réversible est défini par une évolution extrêmement lente du système pour lequel on peut considérer qu'il passe par une infinité d'états d'équilibre intermédiaires. Pour réaliser cela le courant qui caractérise le fonctionnement de la pile doit être très faible ; d'après la loi d'Ohm il vaut donc mieux choisir la résistance de 10 000 Ω.

e) Si on suppose que la pile fonctionne réversiblement, c'est-à-dire en ne produisant qu'un courant infiniment faible, la variation d'enthalpie libre du système, $dG_{T,p}$ due à un avancement $d\xi$ de la réaction d'oxydoréduction, effectuée dans le sens spontané, est transformé dans le circuit externe en travail électrique. Ce dernier est égal au produit de la charge électrique transportée d'un pôle de la pile à l'autre, par la différence de potentiel existant entre ces pôles. Cette dernière est égale à la force électromotrice de la pile, *E*-supposée constante, puisque, par hypothèse, le courant débité est infiniment faible. Lorsque la réaction chimique avance de $d\xi$, le travail électrique a pour valeur $dW_{rev} = n\ F\ E\ d\xi$, où F est la constante de Faraday, n est le nombre d'électrons échangés entre les deux demi-piles. Le travail est fourni (donc il doit être compté négativement) par la pile dans laquelle se produit une réaction spontanée (soit $\Delta rG_m < 0$). Finalement, il vient $dG_{T,p} = -dW_{rev} = -(n\ F\ E)\ d\xi$ ou encore $\Delta rG_m = -n\ F\ E$.

f) Lorsque l'équilibre est atteint $\Delta rG_m = -n\ F\ E = 0$. Ce qui signifie que les potentiels de Nernst des 2 demi-piles sont égaux, soit : $E_{Zn2+/Zn} = E_{Fe3+/Fe2+}$, ou encore

$-0{,}763$ V/ESH + 0,03 V*$\log_{10}[Zn^{2+}]_{eq}$ = 0,771 V/ESH + 0,06 V* $\log10([Fe^{3+}]_{eq}/[Fe^{2+}]_{eq})$

ou encore : $\log_{10}([Fe^{3+}]_{eq}/([Fe^{2+}]_{eq}*([Zn^{2+}]_{eq})^{1/2})) = -25{,}567$ (1)

Évaluons les quantités des réactifs et des produits de la réaction se produisant dans la pile :

t	$2Fe^{3+}$ + Zn	→	$2Fe^{2+}$	+	Zn^{2+}
t=0	cV_2		cV_2		cV_1
$t_{éq.}$	$cV_2 - \xi_{eq}$		$cV_2 + \xi_{eq}$		$cV_1 + \xi_{eq}/2$

Pour calculer ξ, il faut exprimer, à partir de ces quantités, les concentrations figurant dans l'équation (1) d'égalité des 2 potentiels de Nersnt. L'équation (1) est complexe (équation du troisième degré en ξ). Il faut alors chercher une hypothèse simplificatrice.

Nous avons vu (*cf.* question b) que la fem initiale de la pile est importante : la réaction sera donc totale et évoluera jusqu'à la disparition de l'un des réactifs (*cf.* exercice précédent), ici les ions Fe^{3+} car le zinc est en large excès. On peut alors écrire : $\xi \# CV_2$,

soit $c(Fe^{2+}) \# 2c = \mathbf{2\ 10^{-2}\ mol\ L^{-1}}$ et $c(Zn^{2+}) \# c + c \cdot \dfrac{V_2}{2V_1} = \mathbf{2\ 10^{-2}\ mol\ L^{-1}}$.

Calculons la concentration en Fe^{3+} à partir de l'équation (1) :

$\log_{10}([Fe^{3+}]_{eq}/([Fe^{2+}]_{eq}*([Zn^{2+}]_{eq})^{1/2})) = \log_{10}([Fe^{3+}]_{eq}/2{,}828\ 10^{-3}) = -25{,}567$

soit $c(Fe^{3+})_{eq} = \mathbf{7{,}66\ 10^{-29}\ mol\ L^{-1}}$ → l'hypothèse faite précédemment est vérifiée.

Exercice 17.8 Prévision du sens d'évolution spontanée des réactions d'oxydoréduction

Observe-t-on une réaction, et si oui laquelle,

A. Si l'on plonge

a) une lame de fer dans une solution de chlorure de zinc $ZnCl_2$?

b) une lame de cuivre dans une solution de chlorure de potassium KCl ?

c) une lame de cadmium dans une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$?

d) une lame d'aluminium dans une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$?

B. Si l'on met en présence

e) du dibrome Br_2 et une solution d'iodure de potassium Kl ?

f) une solution de chlorure de fer (III) $FeCl_3$ et une solution de chlorure d'étain (II) $SnCl_2$?

g) du dichlore Cl_2 et du fer ?

Solution

On supposera ici que les potentiels de référence sont utilisables.

Dans ces diverses situations, on met en présence deux espèces, membres de deux couples redox différents. L'un des critères de prévision d'une éventuelle réaction est constitué par les valeurs des potentiels de référence de ces deux couples ; elles indiquent lequel des deux couples est le plus oxydant (ou le moins réducteur), et lequel est le moins oxydant (ou le plus réducteur).

Si une réaction a lieu, elle ne peut consister qu'en l'oxydation du couple de plus faible potentiel (en valeur algébrique) par le couple de plus fort potentiel, qui est réduit. Mais, si l'on met en présence la forme oxydée du premier et la forme réduite du second, c'est comme si la réaction avait déjà lieu, et il ne peut rien se passer.

D'autre part, il ne faut pas oublier que les potentiels donnés dans les tables (comme l'Annexe N) sont définis pour l'état de référence. Dans des conditions différentes, le sens de la différence de potentiel entre les deux couples peut se trouver inversé, surtout si les deux potentiels de référence sont voisins. Il faut calculer le potentiel des couples en appliquant la loi de Nernst.

A. Dans la première série de questions, la nature des couples à considérer est évidente : il s'agit toujours de couples formés par un métal et son cation. Il y a une réaction si le potentiel du couple auquel appartient le métal (forme réduite) est inférieur à celui du couple auquel appartient la cation métallique en solution.

a) Le couple Fe^{2+}/Fe ($E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44\ V_{/ESH}$) a un potentiel de référence supérieur à celui du couple Zn^{2+}/Zn ($E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76\ V_{/ESH}$), mais **aucune réaction n'est possible** (Fe est la forme réduite et Zn^{2+} la forme oxydée de leurs couples respectifs).

b) $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34\ V_{/ESH}$ et $E^\circ_{K+/K} = -2{,}9\ V_{/ESH}$: **aucune réaction n'est possible.**

c) $E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}40\ V_{/ESH}$ et $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0{,}80\ V_{/ESH}$. On peut observer un dépôt d'argent métallique et la dissolution du cadmium.

($Cd + 2\ Ag^+ = Cd^{2+} + 2\ Ag$)

d) $E^\circ_{Al^{3+}/Al} = -1{,}66\ V_{/ESH}$ et $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34\ V_{/ESH}$. **On peut observer un dépôt de cuivre et la dissolution de l'aluminium**

($3\ Cu^{2+} + 2\ Al = 3\ Cu + 2\ Al^{3+}$)

B. Dans la seconde série de situations, les critères sont les mêmes, mais la nature des couples mis en place, par l'un de leurs membres, est plus variée.

e) $E^\circ_{Br^2/Br^-} = 1{,}08\ V_{/ESH}$ est plus oxydant que $E^\circ_{I^2/I^-} = 0{,}62\ V_{/ESH}$. **La réaction $Br_2 + 2\ I^- = 2\ Br^- + I_2$ a lieu**

f) $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77\ V_{/ESH}$ et $E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}15\ V_{/ESH}$. **La réaction $2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$** a lieu.

Fe^{2+} est la forme oxydée du couple Fe^{2+}/Fe, mais la réduction du fer s'arrête à Fe^{2+} (Fe^{II}), car le potentiel de référence de ce couple est seulement $-0{,}44\ V_{/ESH}$, de sorte qu'il ne peut pas oxyder Sn^{2+}.

g) Cl_2/Cl^- ($E^\circ_{Cl2/Cl^-} = 1{,}36\ V_{/ESH}$) peut oxyder le fer jusqu'au D.O. III, car son potentiel de référence est supérieur non seulement à celui de Fe^{2+}/Fe ($E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44\ V_{/ESH}$)) mais aussi à celui de Fe^{3+}/Fe^{2+} $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77\ V_{/ESH}$.

La réaction donne $FeCl_3$ et non $FeCl_2$: $2\ Fe + 3\ Cl_2 = 2\ Fe\ Cl_3$.

Exercice 17.9 Détermination des grandeurs thermodynamiques

On sait que les réactions d'oxydoréduction sont caractérisées par une variation d'enthalpie libre $\Delta_r G^o_m$ et par une constante d'équilibre. Comment peut-on déterminer ces deux grandeurs à partir de données électrochimiques ?

Par exemple, quelles sont les valeurs de $\Delta_r G^o_m$ et de K pour la réaction caractérisée par l'équation stœchiométrique :

$$3\ Cu + 8\ H^+ + 2\ NO_3^- = 3\ Cu^{2+} + 2\ NO + 4\ H_2O\ ?$$

Solution

Les clés de la réponse sont évidemment les relations $\Delta_r G^o_m = -nFE^\circ$ et $\Delta_r G^o_m = -RT.\ln K$. Le problème consiste donc en fait surtout à calculer la fem E°.

Les deux demi-réactions associées dans cette réaction sont :

Oxydation : $(Cu^0 = Cu^2 = 2e^-) \times 3$

Réduction : $(NO_3^- + 4\,H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O) \times 2$.

Par définition,

$$E^\circ = E^\circ_{ox/red}\text{ (couple réduit)} - E^\circ_{ox/red}\text{ (couple oxydé)}$$

$$E^\circ = E^\circ_{NO^3-/NO} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}96\ V_{/ESH} - 0{,}34\ V_{/ESH} = 0{,}62\ V$$

Six électrons sont échangés, donc $n = 6$ et

$$\Delta_r G^o_m = -(0{,}62\ V \times 6 \times 96\,500\ Cmol^{-1}) = -358\,980\ J.mol^{-1} \approx \mathbf{-3{,}6.10^5\ J.mol^{-1}}$$

Par suite

$$\ln K_{298} = -(\Delta_r G^o_m/RT) = 3{,}6.10^5\ J.mol^{-1} / (8{,}314\ JK^{-1}\,mol^{-1} \times 298\ K) = 1{,}45.10^2$$

et

$$\boldsymbol{K = 1{,}3.10^{63}}.$$

En éliminant $\Delta_r G^o_m$ entre les deux relations utilisées, on obtient un relation directe entre K et $E°$: $\ln K = nFE°/RT$. On peut aussi utiliser la relation simplifiée $\log K = nE°/0{,}06$ V (où 0,06 est la valeur numérique de $2{,}3RT/F$ à 298 K), mais attention, il ne s'agit pas du même logarithme.

■ *Quel commentaire peut-on faire sur la valeur de K ?*

Cette valeur extrêmement grande signifie que la réaction peut largement être considérée comme totale, et qu'il y correspond une très forte affinité (ou pouvoir de réagir) entre les réactifs. Il en est ainsi pour beaucoup de réactions d'oxydoréduction et c'est la raison pour laquelle on les utilise souvent pour faire des dosages.

■ *Quelle est la signification de la valeur négative de* $\Delta_r G^o_m$ *et de la valeur positive de* $E°$ *?*

Le signe – de $\Delta_r G^o_m$, de même que le signe + de $E°$, attestent qu'il s'agit bien d'une réaction spontanée effectuée dans les conditions de référence. Le sens spontané est celui pour lequel $(\partial G/\partial \xi)$ est négatif : c'est aussi celui dans lequel le couple le plus oxydant (de plus grand potentiel de référence) se réduit en oxydant l'autre, et dans ces conditions $E°$ est toujours positif [relation 1 : $E°_{ox/red}$ (couple oxydant) > $E°_{ox/red}$ (couple réducteur)]. Il est donc cohérent que $\Delta_r G^o_m$ et $E°$ soient de signe contraire.

Exercice 17.10 Détermination d'un produit de solubilité à l'aide d'une pile

On constitue une pile en associant les deux demi-piles suivantes :

(1) Une électrode d'argent plongée dans une solution de nitrate d'argent 0,1 M.

(2) Une électrode d'argent plongée dans une solution de chlorure de potassium KCl 0,1 M, dans laquelle on a ajouté quelques gouttes de la solution de nitrate d'argent de l'autre demi-pile.

La f.é.m. mesurée pour cette pile est 0,465 V.

Comment peut-on en déduire la valeur du produit de solubilité du chlorure d'argent ? Quelle est sa valeur ?

Solution

Analysons méthodiquement la question :

1 **2** La demi-pile (1) est classique : elle matérialise le couple redox Ag^+/Ag, avec une concentration en ions Ag^+ connue.

L'addition de nitrate d'argent dans la solution de KCl de la demi-pile (2) provoque la précipitation de chlorure d'argent AgCl, composé très peu soluble (comme le rappelle l'évocation de son produit de solubilité à la fin de l'énoncé). La solution est saturée en AgCl, en équilibre avec le solide, et contient donc une certaine concentration (très faible) d'ions Ag^+. Mais le fait de n'avoir ajouté que quelques gouttes de nitrate d'argent permet de considérer que la concentration des ions Cl^- n'a pratiquement pas varié.

3 En définitive, on a donc affaire à une pile de concentration [*Ex. 17.13*], dont les deux compartiments contiennent des concentrations différentes d'ion Ag^+, et la f.é.m. de cette pile dépend de la différence de ces deux concentrations. Comme l'une d'elles est connue, on doit pouvoir en déduire l'autre, dont la connaissance permettra alors de calculer le produit de solubilité de AgCl.

4 Les relations à utiliser sont :

- La loi de Nernst $E_{ox/red} = E°_{ox/red} - \frac{0{,}06\ V}{n} \log_{10} Q$

Q étant le quotient de réaction pour la réaction qui se produit dans la pile ;

- La relation définissant le produit de solubilité de AgCl :

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-].$$

5 Il faut alors :

- déterminer quelle réaction se produit lorsque la pile fonctionne, afin de pouvoir établir la forme du quotient de réaction Q ;
- écrire la loi Nernst pour la pile en question ;
- en tirer la valeur de $[Ag^+]$ dans la demi-pile (2) ;
- calculer le produit de solubilité.

On sait que le fonctionnement d'une pile de concentration tend à égaliser les concentrations dans les deux demi-piles [*Ex. 17.13*]. La réaction qui se produit dans cette pile est donc :

- dans la demi-pile (1) : $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$
- dans la demi-pile (2) : $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$

soit globalement :

$$Ag^+_{(1)} \rightarrow Ag^+_{(2)}$$

Si on appelle $[Ag^+]_{(1)}$ et $[Ag^+]_{(2)}$ les valeurs des concentrations dans les compartiments (1) et (2), le quotient de réaction est donc de la forme :

$$Q = \frac{[Ag^+]_{(2)}}{[Ag^+]_{(1)}} = \frac{[Ag^+]_{(2)}}{0{,}1}$$

et la loi de Nernst s'écrit alors :

$$E_{Ag^+/Ag} = E°_{Ag^+/Ag} - 0{,}06\ V \log \frac{[Ag^+]_{(2)}}{0{,}1} = 0{,}465\ V$$

■ *Quelle est la valeur de E° pour une pile de concentration ?*

Dans les conditions de référence par définition, les concentrations ioniques sont les mêmes dans les deux compartiments (1 mol.L^{-1}) ; les deux électrodes sont alors au même potentiel et la f.é.m. est nulle : $E° = 0$.

La relation ci-dessus devient donc :

$$-0{,}06\ V \log_{10}\left[\frac{[Ag^+]_{(2)}}{0{,}1}\right] = 0{,}465\ V$$

on en tire $c(Ag^+)_{(2)} = 1{,}77.10^{-9}$ mol.L^{-1}
La concentration en ions Cl^- dans la demi-pile (2) étant égale à 0,1 mol.L^{-1} (voir plus haut),

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-] = 1{,}77.10^{-9} \times 0{,}1 = \mathbf{1{,}77.10^{-10}}$$

6 Cette valeur est bien celle qu'on trouve dans les tables pour AgCl.

Variante :

On aurait pu également calculer le potentiel $E_{Ag^+/Ag(1)}$ de l'électrode (1), puis le potentiel $E_{Ag^+/Ag(2)}$ de l'électron (2) (égal à $E_{Ag^+/Ag(1)} - E$) et enfin $[Ag^+]_{(2)}$.

■ *Question complémentaire : que se passe-t-il dans la demi-pile (2) pendant que la pile fonctionne ?*

$[Ag^+]$ augmente, mais le produit $[Ag^+]\,[Cl^-]$ doit rester constant ; il y a donc précipitation de AgCl.

Exercice 17.11 Pile et complexation

On dissout dans 250 mL d'eau 10 g de nitrate d'argent et 20 g de cyanure de potassium KCN, puis on utilise une partie de cette solution pour constituer, avec un électrode d'argent métallique, une demi-pile.
Quelle est la f.é.m. de la pile formée par l'association de cette demi-pile et d'une électrode normale à hydrogène ? Quelle réaction s'y produit lorsqu'elle débite du courant ? L'électrode d'argent est-elle son anode ou sa cathode ?
Rappel : les ions cyanure CN^- forment avec les ions Ag^+ un complexe $[Ag(CN)_2]^-$.

Solution

Le potentiel de l'électrode normale à hydrogène ($c(H^+) = 1$ mol.L^{-1}, $p_{H_2} = 101\,325$ Pa) est, par définition, nul. Celui de l'électrode Ag^+/Ag vaut :

$$E_{Ag^+/Ag} = E°_{Ag^+/Ag} - 0{,}06\ \text{V} \log_{10}\left[\frac{1}{[Ag^+]}\right] = 0{,}799\ \text{V}_{/ESH} + 0{,}06\ \text{V} \log_{10}[Ag^+]$$

Le seul problème est donc de calculer $[Ag^+]$ dans cette solution, en présence des ions complexants CN^-.

Cette situation a déjà été envisagée, avec les mêmes données numériques, dans l'exercice 16.20, et ce calcul ne sera donc pas repris ici. Dans la mesure où vous avez déjà étudié les équilibres de complexation (chapitre 16), essayez cependant, avant de vous y reporter, de parvenir seul(e) au résultat.

Dans ces conditions, $[Ag^+] = 8{,}3.10^{-20}$, de sorte que :

$$E_{Ag^+/Ag} = 0{,}799\ \text{V}_{/ESH} + 0{,}06\ \text{V} \log_{10}[8{,}3.10^{-20}] = -0{,}34\ \text{V}_{/ESH}$$

et que le couple H^+/H_2 est plus oxydant que le couple Ag^+/Ag.
La réaction qui se produit dans la pile est caractérisée par l'équation stœchiométrique :

$$\mathbf{2\,H^+ + 2\,Ag = H_2 + 2\,Ag^+}$$

et $E = 0 - (-0{,}34\ \text{V}) = \mathbf{0{,}34\ V_{/ESH}}$. **L'argent constitue l'anode**.

Exercice 17.12 Pile électrochimique

Décrivez la pile formée en associant les deux couples redox Fe^{2+}/Fe et Cd^{2+}/Cd et son fonctionnement :

- Comment est-elle constituée ?
- Quelle réaction s'y produit-elle quand elle débite du courant ?
- Quelle est sa force électromotrice ?
- Quelle est la polarité des électrodes ? Laquelle est l'anode et laquelle est la cathode ?
- Dans le circuit électrique extérieur, quel est le sens de circulation des électrons ? Quel est celui du courant électrique ?
- Quelle est la représentation symbolique conventionnelle de la chaîne électrochimique réalisée dans cette pile ?

Si la concentration des ions Fe^{2+} est 1,0 mol.L^{-1}, à quelle condition la concentration des ions Cd^{2+} devrait-elle satisfaire pour que la pile fonctionne en sens opposé Fe^{2+}/Fe devenant le couple oxydant ?

Solution

• *Constitution physique [Ex. 17.5]* :

S'agissant de deux couples formés par un métal et ses propres ions, chaque compartiment de la pile contient une solution d'un sel du métal (par exemple $FeCl_2$ et $CdCl_2$ qui sont solubles), dans laquelle est plongée une électrode faite du métal lui-même. Les deux compartiments sont réunis par un pont ionique, contenant par exemple du chlorure de potassium.

• *Réaction au sein de la pile* :

La seule question est de savoir quel est le couple oxydé par l'autre. Les potentiels d'électrode de référence sont – 0,44 $V_{/ESH}$ pour le fer et – 0,40 $V_{/ESH}$ pour le cadmium, mais on ne connaît pas les concentrations des deux solutions. On ne sait donc pas si la pile fonctionne dans les conditions de référence et si on peut utilise ces potentiels de référence.

Cependant, pour que le sens normal de la réaction soit inversé par rapport à celui qui correspond aux conditions de référence, il faudrait que les concentrations soient très différentes l'une de l'autre [*Ex. 17.12*]. En l'absence d'indications à ce sujet, la comparaison des potentiels de référence indique que le couple Cd^{2+}/Cd oxyde le couple Fe^{2+}/Fe (il faut considérer la *valeur* algébrique des $E^\circ_{ox/red}$) et **la réaction observée pendant le fonctionnement de la pile est** :

$$\mathbf{Cd^{2+} + Fe \rightarrow Cd + Fe^{2+}}.$$

• *La f.é.m. de la pile* vaut (dans les conditions de référence) :

$$E^\circ = -0{,}40\ V_{/ESH} - (-0{,}44\ V_{/ESH}) = \mathbf{0{,}04\ V}.$$

• *Polarité des électrodes* :

Cd a le potentiel le plus élevé, c'est donc l'électrode positive et Fe est l'électrode négative.

L'anode (qu'il s'agisse d'une pile ou d'un électrolyseur) est toujours l'électrode à laquelle se produit l'oxydation ; ici c'est donc le fer.

La cathode est l'électrode où se produit la réduction, c'est donc le cadmium.

• *Les électrons*, fournis par Fe qui s'oxyde et reçus par Cd^{2+} qui se réduit, vont de Fe à Cd, du pôle – au pôle +. *Le courant électrique*, par convention, circule dans le circuit extérieur en sens inverse (du + au –).

• Conventionnellement cette pile se schématise ainsi :

$$\textit{Anode} \quad \mathbf{(-)\ Fe \mid Fe^{2+} \parallel Cd^{2+} \mid Cd\ (+)} \quad \textit{Cathode}$$

(on met toujours à gauche le couple oxydé et à droite le couple réduit).

La concentration des ions Fe^{2+} est fixée ; elle correspond aux conditions de référence, de sorte que le potentiel du couple Fe^{2+}/Fe est $-0{,}44\ V_{/ESH}$. Il faut donc chercher à partir de quelle concentration des ions Cd^{2+} on aura $E_{Cd^{2+}/Cd^{-}} < -0{,}44\ V_{/ESH}$.

Cette condition se traduit par celle-ci :

$$E_{Cd^{2+}/Cd^{-}} = -0{,}40\ V_{/ESH} - \frac{0{,}06\ V}{2} \log \frac{1}{[Cd^{2+}]} < -0{,}44\ V_{/ESH}$$

d'où l'on tire $c(Cd^{2+}) < \mathbf{0{,}05\ mol.L^{-1}}$.

Si la concentration en ions Cd^{2+} est inférieure à 5.10^{-2} mol.L^{-1}, le cadmium devient l'anode et le fer la cathode ; lorsque la pile débite, elle est le siège de la réaction $Cd + Fe^{2+} \rightarrow Cd^{2+} + Fe$.

Exercice 17.13 Pile de concentration

On peut constituer une pile associant deux demi-piles correspondant au même couple, par exemple Cu^{2+}/Cu mais dont les deux compartiments contiennent des solutions d'ions Cu^{2+} de concentrations différentes.

Que se passe-t-il lorsque cette pile débite (évolution des concentrations, sens du déplacement des électrons et du courant, polarité des électrodes) ? Vers quel état d'équilibre évolue-t-elle ?

(Répondez sans formule ni calcul).

Solution

■ *De quoi dépend le potentiel d'un métal donné par rapport à une solution de ses ions ?*

Ce potentiel est-il une grandeur extensive ou intensive ?
En l'absence, évidente, de toute possibilité de transformation chimique (un seul élément est présent…) deux hypothèses seulement sont possibles : ou les concentrations tendent à devenir plus différentes, ou elles tendent à s'égaliser. L'une de ces deux hypothèses n'est-elle pas plus raisonnable que l'autre ?

Le potentiel d'un métal plongé dans une solution de ses ions dépend de la concentration de cette solution (et de la température, qui n'est pas en cause ici). Il est donc normal que les deux électrodes de cuivre de cette pile ne soient pas au même potentiel et que la pile ait une f.é.m. non nulle.

L'évolution est prévisible sur la base du principe très général selon lequel les variables intensives tendent à prendre la même valeur dans toutes les parties d'un système, pour réaliser un état d'équilibre (c'est bien connu en ce qui concerne la température). Le potentiel d'électrode en est une [*Ex. 17.9*] et par conséquent la pile est le siège de la transformation qui tend à égaliser les concentrations dans les deux compartiments.

Dans le compartiment de la solution la moins concentrée, il se produit la réaction $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$ (oxydation) et la concentration des ions Cu^{2+} augmente. Son électrode est l'anode et elle constitue le pôle négatif de la pile.

Dans le compartiment de la solution la plus concentrée, il se produit la réaction $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (réduction) et la concentration des ions Cu^{2+} diminue. Son électrode est la cathode et elle constitue le pôle positif de la pile.

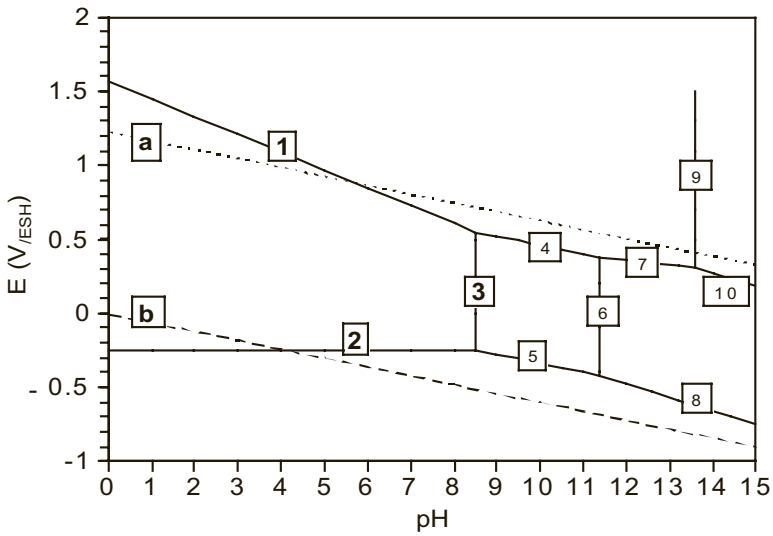
Dans le circuit extérieur les électrons vont (comme toujours pour une pile) de l'anode à la cathode ; le courant circule en sens contraire.

L'état d'équilibre final est celui dans lequel les concentrations sont devenues égales dans les deux compartiments ; la f.é.m. est alors nulle.

Bien entendu, si l'on connaissait les deux concentrations initiales, le calcul des deux potentiels d'électrode confirmerait ces conclusions.

Exercice 17.14 Diagramme potentiel pH ou diagramme de Pourbaix : exemple du plomb

On considère le diagramme potentiel-pH du plomb donné dans la figure ci-dessous.



a) Rappeler les données nécessaires pour construire un tel diagramme. Que représentent les droites *a* et *b* ?

b) Placer dans les différentes zones du diagramme les espèces stables du plomb qui ont été utilisées pour sa construction : Pb, PbO, PbO_3^{2-}, Pb^{2+}, PbO_2 et enfin $HPbO_2^-$. En déduire les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation. Préciser le domaine de pH où le plomb métallique est stable.

c) Écrire les équilibres chimiques et/ou électrochimiques correspondant à chacune des droites 1 à 10 (qui sont des frontières entre les différentes zonez) et calculer leur pente.

Attention : ne pas oublier de tenir compte de la nature acide ou basique du milieu !

d) Application : on met une pièce de plomb dans une solution tamponnée à pH 8. Le potentiel du morceau de plomb est porté de –1 $V_{/ESH}$ à +1,5 $V_{/ESH}$. Pouvez-vous prédire ce qui se passera à la surface du plomb lors de ce balayage en potentiel ?

e) Quelle est la limite d'interprétation des diagrammes potentiel-pH ?

Solution

a) Pour construire le diagramme potentiel-pH d'un élément, un certain nombre de données sont nécessaires :

– nature des espèces chimiques stables de l'élément : métal et ses cations aux différents DO, hydroxydes associés ;

– constantes thermodynamiques correspondant aux équilibres électrochimiques et chimiques (E° et K_s).

Un diagramme ne peut être construit que pour une concentration en ions déjà fixée, prenons par exemple 10^{-4} mol L^{-1}.

Dans le diagramme potentiel-pH, les droites *a* et *b* représentent les deux limites de stabilité thermodynamique du solvant (eau) concernant :

– son oxydation (a) $\mathbf{2\ H_2O = 4\ H^+ + e^- + O_2}$

– et sa réduction en milieu acide (b) $\mathbf{2\ H^+ + 2\ e^- = H_2}$

Ainsi entre les droites *a* et *b* l'eau est stable. Au-dessus de la droite *a*, l'eau s'oxyde en dioxygène. Au-dessous de la droite *b*, l'eau se réduit en dihydrogène (écrite pour un milieu acide).

L'équation des droites est donnée par la loi de Nernst (la pression partielle des gaz est prise égale à la pression de référence p°) :

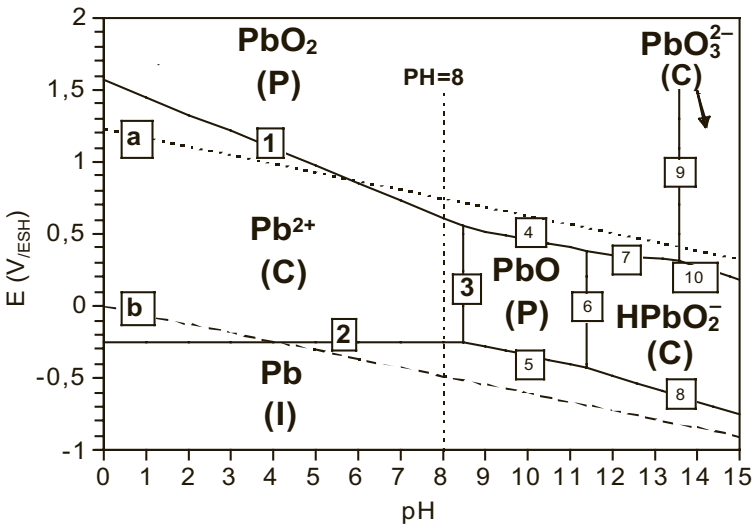
$E_{O2/H2O} = E^\circ_{O_2/H_2O} + R\,T / F \ln[H^+] = 1.23\ V_{/ESH} - 0.06\ V.\ pH$

$E_{H2O/H2} = E^\circ_{H_2O/H_2} + R\,T / F \ln[H^+] = -\ 0.06\ V\ pH$

b) Pour caractériser les différentes zones d'un diagramme potentiel-pH, il faut tout d'abord déterminer le DO de chaque espèce considérée (exercices 17.1 et 17.2). On obtient les DO suivants : 0 pour Pb, II pour Pb^2, PbO et $HPbO_2^-$ et IV pour PbO_2 et PbO_3^{2-}.

Dans le diagramme, les droites horizontales correspondent à des équilibres purement électrochimiques sans intervention des protons et les droites verticales correspondent à des équilibres purement chimiques (précipitation et acide-base). Enfin, aux potentiels les plus bas se trouvent les espèces les plus réduites (ici pour DO = 0) et aux potentiels les plus élevés se trouvent les espèces les plus oxydées (ici, +II et +IV). Les domaines de Pb et de Pb^{2+} sont évidents. $HPbO_2^-$ contient une molécule de HO^- de plus que PbO : c'est la forme basique de PbO. Par conséquent, à côté de Pb^{2+} se trouvent PbO et en milieu plus basique $HPbO_2^-$. Enfin, de la même façon, on place la forme la plus basique du Pb^{+IV}, PbO_3^{2-}, en haut à droite, et PbO_2 en haut à gauche. Dans le graphe ci-dessous, les différentes espèces sont réparties dans les zones qui leur sont attribuées.

Le domaine d'existence du métal est appelé zone d'immunité (I), celui où une forme ionique, est stable, domaine de corrosion (C), et enfin, le domaine où une forme solide est stable est appelé domaine de passivation (P).



D'après le diagramme potentiel-pH ci-dessus, pour pH ≥ 4 le domaine de stabilité du plomb coexiste avec celui de l'eau (compris entre les droite *a* et *b*), il est donc stable et ne sera pas oxydé par l'eau (droite b). Mais, en présence de dioxygène dissous, la droite *a* est aussi à considérer et dans ce cas le plomb n'est jamais stable.

c) Chaque équilibre chimique et/ou électrochimique peut être caractérisé par une droite qui sépare deux zones du graphe.

La droite 1 caractérise la réaction électrochimique $PbO_2 + 2\ e^- + 4\ H^+ = Pb^{2+} + H_2O$ pour laquelle la loi de Nernst s'écrit :

$E_{PbO_2/Pb^{2+}} = E^\circ_{PbO_2/Pb^{2+}} - 0{,}03\ V \log_{10} [Pb^{2+}] + 0{,}12\ V\ pH$

La pente de la droite 1 est donc de 0,12 V/unité pH.

La droite 2 caractérise le couple Pb^{2+}/Pb : $Pb^{2+} + 2e^- = Pb$. L'eau n'intervient pas, le potentiel ne dépend pas du pH, **c'est donc une horizontale**.

La droite 3 caractérise l'équilibre de précipitation en milieu neutre et basique : $Pb^{2+} + 2HO^- = PbO + H_2O$. C'est une limite de prédominance entre espèces chimiques, **c'est donc une verticale**.

La droite 4 caractérise le couple PbO_2/PbO en milieu basique : $PbO_2 + 2e^- + H_2O = PbO + 2HO^-$. La loi de Nernst s'écrit pour ce couple : $E_{PbO^2/PbO} = E^\circ_{PbO^2/PbO} - R\ T / F \ln [HO^-]$

En prenant en considération la constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = [HO^-]\ [H^+]$, il vient

$E_{PbO^2/PbO} = E^\circ_{PbO^2/PbO} - 0{,}06\ V \log_{10} K_e - 0{,}06\ V\ pH$, **la pente est donc de 0,06 V/unité pH**.

La droite 5 caractérise le couple PbO/Pb en milieu basique : $PbO + 2e^- + H_2O = Pb + 2HO^-$.

$E_{PbO/Pb} = E^\circ_{PbO/Pb} - 0{,}06\ V \log_{10} K_i - 0{,}06\ V\ pH$, **la pente est de 0,06 V/unité pH**.

La droite 6 caractérise l'équilibre de dissolution en milieu basique de PbO : $PbO + HO^- = HPbO_2^-$. L'équilibre est purement chimique, **cette droite est verticale**.

La droite 7 caractérise le couple $PbO_2/HPbO_2^-$, en milieu alcalin :

$PbO_2 + H_2O + 2\ e^- = HPbO_2^- + HO^-$.

$E_{PbO^2/(HPbO^2)^-} = E^\circ_{PbO^2/(HPbO^2)^-} - 0{,}03\ V \log_{10} (K_i\ [HPbO_2^-]) - 0.03\ V\ pH$

La pente est de 0,03 V/unité pH.

La droite 8 caractérise le couple $HPbO_2^-/Pb$: $HPbO_2^- + 2e^- + H_2O = Pb + 3HO^-$.

$E_{(HPbO^2)^-/Pb} = E^\circ(_{HPbO^2)^-/Pb} + 0{,}03\ V \log_{10} ([HPbO_2^-]/K_i^3) - 0.09\ V\ pH$

La pente est de 0,09 V/unité pH.

La droite 9 caractérise la dissolution en milieu très alcalin du dioxyde de plomb :

$PbO_2 + 2OH^- = PbO_3^{2-} + H_2O$.

Cette droite est verticale.

La droite 10 caractérise le couple $PbO_3^{2-}/ HPbO_2^-$: $PbO_3^{2-} + 2e^- + 2H_2O = HPbO_2^- + 3HO^-$.

$E_{(PbO_3)^{2-}/(HPbO^2)^-} = E^\circ_{(PbO_3)^{2-}/(HPbO^2)^-} + 0{,}03\ V \log_{10} ([PbO_3^{2-}]/([HPbO_2^-]\ K_i^3)) - 0.09\ V\ pH$

La pente est de 0,09 V/unité pH.

d) Pour représenter le traitement imposé à la pièce de plomb, nous avons fait figurer sur le graphe 1 une droite à pH = 8 qui va de – 1 $V_{/ESH}$ à + 1.5 $V_{/ESH}$. Cette verticale coupe 4 droites

correspondant à des équilibres électrochimiques. En commençant par les potentiels réducteurs ; à – 0,48$V_{/ESH}$ elle coupe la droite du couple H^+/H_2 de l'eau, à – 0,25 $V_{/ESH}$ celle du couple Pb^{2+}/Pb, puis à 0,61 $V_{/ESH}$ la droite du couple PbO_2/Pb^{2+} et enfin à 0,75 $V_{/ESH}$ celle du couple O_2/H_2O de l'eau. Cela permet de définir 5 domaines de potentiel.

- – 1 $V_{/ESH} \leq E \leq$ – 0,48 $V_{/ESH}$: le potentiel est dans le domaine d'immunité du plomb qui est donc stable. Par contre le potentiel est inférieur au potentiel du couple H^+/H_2, l'eau n'est donc pas stable et sera réduite en H_2. **On observera un dégagement de bulle de H_2 sur l'électrode de plomb**.
- – 0,48 $V_{/ESH} \leq E \leq$ – 0,25 $V_{/ESH}$: le potentiel est dans le domaine d'immunité du plomb et de stabilité de l'eau donc **il n'y aura aucune réaction**.
- – 0,25 $V_{/ESH} \leq E \leq$ + 0,61 $V_{/ESH}$: le potentiel est supérieur au potentiel du couple Pb^{2+}/Pb, donc le plomb n'est pas stable et s'oxyde en Pb^{2+}. **On observera donc une dissolution de l'électrode de plomb**.
- + 0,61 $V_{/ESH} \leq E \leq$ + 0,75 $V_{/ESH}$: cette fois le potentiel est supérieur au potentiel du couple PbO_2/Pb^{2+}, le plomb n'est pas stable et s'oxyde en Pb^{2+} puis en PbO_2. **L'électrode de plomb se recouvrera de dioxyde de plomb (noir)**. L'oxyde de plomb est un solide qui en recouvrant la surface du métal le protégera du contact d'avec la solution et donc d'une corrosion prolongée. On dit qu'on a passivé le plomb. La qualité de cette protection dépend notamment du recouvrement de la surface du métal (existe-il ou non des pores dans l'oxyde de surface ?) et des propriétés électriques de l'oxyde (conducteur ou isolant).
- $E \geq$ 0,75 $V_{/ESH}$: le potentiel est maintenant aussi situé au-dessus du potentiel du couple O_2/H_2O de l'eau. Le plomb comme précédemment n'est pas stable et s'oxyde en PbO_2, mais ici l'eau non plus n'est pas stable et s'oxyde en O_2. **L'électrode de plomb se recouvrira de dioxyde de plomb et un dégagement de O_2 pourra être observé**.

e) Avec l'exemple donné, on peut constater que la compréhension du mode de lecture des diagrammes potentiel-pH est une source très importante d'informations, notamment pour l'ingénieur en science des matériaux, pour prévoir dans quelles conditions un métal sera stable, oxydé ou passivé et donc protégé. Néanmoins, la limite d'interprétation de ces diagrammes est qu'ils ne donnent que des informations thermodynamiques et aucune information cinétique. On sait qu'une réaction peut avoir lieu, mais on ne sait pas à quelle vitesse celle dernière avance. Ainsi dans l'exemple précédent, pour les potentiels $E \geq$ 0,75 $V_{/ESH}$ où on devrait observer un dégagement de O_2, la cinétique d'oxydation de l'eau sur le Pb/PbO_2 est très lente : le dégagement sera alors extrêmement faible.

Exercice 17.15 Application de la loi de Faraday

On constitue une cellule électrochimique en associant les deux couples redox Ni^{2+}/Ni et Ag^+/Ag. Les concentrations initiales en ions Ni^{2+} et Ag^+ sont égales à 0,1 mol.L^{-1} et chacun des compartiments de la cellule contient 100 mL de solution.

a) On considère d'abord cette cellule comme une pile. Quelle est sa f.é.m. ? Quelle est la polarité de ses électrodes ? Quelle est l'anode et quelle est la cathode ?

b) On utilise ensuite comme un électrolyseur. Quelle différence de potentiel faut-il appliquer entre ses électrodes ? Quelles sont les réactions qui se produisent aux électrodes ? Quelle est l'anode et quelle est la cathode ?

c) On laisse la cellule fonctionner en électrolyseur pendant 1 heure, avec un courant de 0,2 A, puis on la débranche de la source de courant et on la considère de nouveau comme une pile. Quelle est alors sa f.é.m. ?

Solution

Le point a) est classique (voir, par exemple, l'exercice 17.12).

■ *Quel rapport y a-t-il entre le fonctionnement d'une cellule électrochimique en pile (ou en générateur) et en électrolyseur (ou en récepteur), du point de vue électrique et du point de vue chimique ?*

■ *Peut-on prévoir* a priori *(sans calcul) si la f.é.m. après l'électrolyse sera supérieure ou inférieure à la f.é.m. initiale ?*

a) Le potentiel de référence de Ag^+/Ag (0,799 $V_{/ESH}$) est très supérieur à celui de Ni^{2+}/Ni (– 0,25 $V_{/ESH}$). Bien que les conditions ne soient pas de référence, on peut donc supposer que la pile est le siège de la réaction

$$2\,Ag^+ + Ni \rightarrow 2\,Ag + Ni^{2+}$$

et que sa f.é.m. est donnée par la relation :

$$E = E^o - 0{,}03\ V \log_{10}\left[\frac{[Ni^{2+}]}{[Ag^+]^2}\right] \qquad (1)$$

soit :

$$E = [0{,}799\ V_{/ESH} - (-\,0{,}25\ V_{/ESH})] - 0{,}03\ V \log_{10}\left[\frac{0{,}1}{(0{,}1)^2}\right] = \mathbf{1{,}02\ V}.$$

On trouve une valeur positive pour E, ce qui confirme l'hypothèse faire sur le sens de la réaction.

Le nickel est donc l'anode (oxydation) et l'argent la cathode (réduction).

b) Le fonctionnement d'une cellule en générateur correspond au sens spontané de la réaction redox $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} < 0$, et produit de l'énergie. Son fonctionnement en récepteur est l'inverse : la réaction redox a lieu dans le sens opposé, mais cela exige de l'énergie ; il faut appliquer entre les électrodes une f.é.m. extérieur opposée et supérieure à celle de la pile, pour forcer les électrons à circuler en sens opposé.

Le fonctionnement en générateur peut être comparé à l'écoulement spontané de l'eau d'un réservoir haut dans un réservoir bas, pouvant produire du travail en faisant tourner une turbine ou un moulin. Le fonctionnement en récepteur (électrolyse) peut être comparé à l'action de faire monter de l'eau du réservoir bas dans le réservoir haut, grâce à une pompe dont le fonctionnement exige de l'énergie.

Mais on augmente ainsi la différence de niveau entre l'eau des deux réservoirs, de même que l'électrolyse fait augmenter la différence de potentiel entre les deux électrodes. On peut donc prévoir qu'après l'électrolyse la pile présentera une f.é.m. plus grande qu'auparavant.

La réaction globale qui a lieu au cours de l'électrolyse est caractérisée par l'équation stœchiométrique :

$$2\,Ag + Ni^{2+} = 2\,Ag^+ + Ni.$$

L'électrode d'argent, qui constitue l'anode, se dissout, et la masse de l'électrode de nickel, qui constitue la cathode, augmente.

Le pôle positif de la pile (Ag), par où le courant sortait, doit être maintenant le pôle par où le courant entre. Comme il sort de la source qui alimente l'électrolyseur par son pôle positif, celui-ci doit être relié à l'électrode d'argent et le pôle négatif à l'électrode de nickel. La tension fournie par cette source doit être > **1,02 V**.

c) Après l'électrolyse, la f.é.m. de la pile a changé parce que les concentrations en ions Ag^+ et Ni^{2+}, dans leurs compartiments respectifs, ont changé : $[Ag^+]$ a augmenté et $[Ni^{2+}]$ a diminué. Il faut donc déterminer les nouvelles valeurs de ces concentrations.

La loi de Faraday permet de connaître la quantité des ions Ni^{2+} formés, et celle des ions Ag^+ disparus : la passage dans l'électrolyseur de 1 faraday d'électricité (96 500 coulombs, ou 1 mol d'électrons) provoque la réduction de 0,5 mol de Ni^{2+} et l'oxydation de 1 mol d'argent.

Un courant de 0,2 A (1 A = 1 coulomb par seconde), pendant 1 heure (3 600 s) fait passer dans l'électrolyseur 3 600 s × 0,02 A = 720 C, soit 720 C / 96 500 C F^{-1} = $7{,}46.10^{-3}$ F. Pendant cette durée il se forme donc $7{,}46.10^{-3}$ mol d'ions Ag^+ et il disparaît $7{,}46.10^{-3}$ mol / 2 = $3{,}73.10^{-3}$ mol d'ions Ni^{2+}.

Après l'électrolyse, les 100 mL de solution d'ions Ag^+, qui en contenaient 0,01 mol, en contiennent 0,01 mol + $7{,}46.10^{-3}$ mol = $1{,}75.10^{-2}$ mol ; la concentration de cette solution est devenue $1{,}75.10^{-1}$ mol.L^{-1}.

Les 100 mL de solution d'ions Ni^{2+}, qui en contenaient également 0,01 mol, en contiennent 0,01 mol – $3{,}73.10^{-3}$ mol = $6{,}27.10^{-3}$ mol : la concentration de cette solution est devenue $6{,}27.10^{-2}$ mol.L^{-1}. La relation(1) permet alors de calculer la nouvelle f.é.m., en y introduisant ces nouvelles valeurs des concentrations : on trouve E = **1,04 V**.

Exercice 17.16 Équilibre d'oxydoréduction

Les deux compartiments d'une pile contiennent respectivement :

- 100 mL d'une solution d'ions Fe^{2+} (0,1 M) et d'ions Fe^{3+} (0,1 M)
- 100 mL d'une solution d'ions Sn^{2+} (0,02 M) et d'ions Sn^{4+} (0,02 M).

Dans chacune de ces solutions plonge une électrode de platine.

a) Que se passe-t-il dans la pile si on réunit par un conducteur les deux électrodes ?

b) Vers quelles valeurs finales les quatre concentrations évoluent-elles ?

c) Quelle quantité totale d'électricité la pile aura-t-elle fournie avant de parvenir à l'état d'équilibre ?

d) Qu'observerait-on si, au lieu de les mettre dans les compartiments d'une pile on mélangeait ces deux solutions ?

Solution

Il est clair qu'il s'agit de définir et d'étudier quantitativement, la réaction qui peut se produire entre les deux couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et Sn^{4+}/Sn^{2+}. Outre les valeurs des concentrations, celles des potentiels de référence des deux couples font partie des données ; elles sont respectivement 0,77 $V_{/ESH}$ et 0,15 $V_{/ESH}$ (Annexe N)

a) Ces conditions ne sont pas de référence, mais comme les rapports $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ et $[Sn^{2+}]/[Sn^{4+}]$ sont égaux à 1, le potentiel réel $E_{ox/red}$ de chaque couple est néanmoins égal à $E^{\circ}_{ox/red}$.

Si on fait fonctionner la pile, on observera donc l'oxydation de Sn^{2+} par Fe^{3+} dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$\mathbf{2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}}.$$

b) La détermination des quatre concentrations dans l'état final d'équilibre nécessite la connaissance de la constante d'équilibre K de la réaction. Elle est calculable à partir de la valeur de $E°$ [*Ex. 17.9*] :

$E° = E°_{oxy/red}$ (couple oxydant) – $E°_{oxy/red}$ (couple oxydé) = 0,77 $V_{/ESH}$ – 0,15 $V_{/ESH}$ = 0,62 V

$\log_{10} [K] = nE°/0{,}06\ V = (0{,}62\ V \times 2) / 0{,}06\ V = 20{,}7$

$K = 4{,}6.10^{20}$

On peut donc considérer que la réaction est quasiment totale, et que l'état final correspond simplement à l'épuisement du réactif qui se trouve en défaut par rapport à l'autre (réactif limitant), c'est-à-dire Sn^{2+}, dont la concentration est cinq fois plus faible que celle de Fe^{3+}.

Le tableau suivant donnant les valeurs des concentrations en $mol.L^{-1}$, résume la situation :

	$2\ Fe^{3+}$ +	Sn^{2+} →	$2\ Fe^{2+}$ +	Sn^{4+}
État initial	0,1	0,02	0,1	0,02
État final	0,1 – 0,04 = 0,06	0	0,1 + 0,04 = 0,14	0,02 + 0,02 = 0,04

c) Le calcul de la quantité d'électricité correspondant à ces variations de concentration peut s'effectuer par rapport à n'importe quelle espèce présente dans la solution. Mais il faut prendre en compte la variation de sa quantité n réelle, dans les 100 mL de solution, et non sa concentration (qui est une quantité par litre).

Par rapport à Fe^{3+} :

- variation de la concentration : 0,01 $mol.L^{-1}$ – 0,06 $mol.L^{-1}$ = 0,04 $mol.L^{-1}$;
- variation de la quantité présente dans 100 ml : 0,04 $mol.L^{-1} \times 0{,}1\ L = 0{,}004$ mol.

La réduction de 1 mol de Fe^{3+} demande 1 faraday, de sorte que la réduction de 0,004 mol correspond à la mise en jeu de 0,004 faraday, soit 96 500 C $F^{-1} \times 0{,}004\ F$ = **386 C** (coulombs).

d) **Chimiquement, le résultat sera exactement le même** (mais les valeurs numériques des concentrations seront deux fois plus faibles, puisque le volume sera double). Par contre, il n'y aura évidemment pas de production d'un courant électrique.

CHAPITRE 18 Application des principes de la thermodynamique aux systèmes biologiques

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière du chapitre 21 de la 6e édition du Cours de *Chimie physique*.

PRÉALABLES

- Matière des chapitres 11, 12, 16 et 20.
- Conditions biologiques de référence.
- Notion de réactions couplées.
- Rendement énergétique de deux réactions couplées.
- Concept de composés à potentiel énergétique élevé.

SAVOIR-FAIRE

- Justifier le signe des trois grandeurs thermodynamiques dans le contexte des systèmes biologiques.
- Définir l'état d'équilibre dans les conditions cellulaires.
- Comparer les conditions thermodynamiques et biologiques de référence.
- Démontrer les conditions de couplage dans le contexte de composés à potentiel énergétique élevé.
- Appliquer les principes des réactions d'oxydoréduction aux réactions du milieu cellulaire.

Exercice 18.1 Étude thermodynamique de l'oxydation du glucose

Contrairement au saccharose, le glucose est directement assimilable par l'organisme. Il en devient ainsi l'un de ses carburants principaux, notamment pour l'activité du cerveau.

Le bilan stœchiométrique de l'oxydation totale du glucose, au sein de notre corps, est le suivant : $C_6H_{12}O_6$ (s) + 6 O_2 (g) = 6 H_20 (l) + 6 CO_2 (g)

a) Calculer l'enthalpie libre molaire de cette réaction, supposée effectuée dans les conditions thermodynamiques de référence à 25 °C. Le signe de cette grandeur est-il surprenant ?

b) Calculer l'enthalpie molaire de cette réaction dans les conditions thermodynamiques de référence à 25 °C. Que signifie le signe d'une telle grandeur ? Comment se traduit-il expérimentalement ?

c) À partir des grandeurs précédentes, calculer l'entropie molaire de cette réaction dans les conditions thermodynamiques de référence à 25 °C. Comment peut-on justifier le signe de cette grandeur ?

Données

$G^\circ_m (C_6H_{12}O_6, s, 298\ K) = -267\ kJ.mol^{-1}$
$G^\circ_m (CO_2, g, 298\ K) = -286\ kJ.mol^{-1}$
$G^\circ_m (H_2O, l, 298\ K) = -237\ kJ.mol^{-1}$
$H^\circ_m (C_6H_{12}O_6, s, 298\ K) = -1255\ kJ.mol^{-1}$
$H^\circ_m (CO_2, g, 298\ K) = -393\ kJ.mol^{-1}$
$H^\circ_m (H_2O, l, 298\ K) = -285\ kJ.mol^{-1}$
$M (C) = 12\ g.mol^{-1}$
$M (H) = 1\ g.mol^{-1}$
$M (O) = 16\ g.mol^{-1}$

Solution

a) Calculons l'enthalpie libre molaire de réaction dans les conditions thermodynamiques de référence à partir des enthalpies libres molaires des différents constituants de la réaction. On sait déjà que, par convention, $G^\circ_m (O_2, g, 298\ K) = 0$ [*Cours 13.1.2.b*]. Il vient :

$\Delta_r G^\circ_m (298\ K) = 6.G^\circ_m (H_20, l, 298\ K) + 6.G^\circ_m (CO_2, g, 298\ K) - G^\circ_m (C_6H_{12}0_6, s, 298\ K)$

On obtient ainsi :

$\mathbf{\Delta_r G^\circ_m (298\ K)} = 6.(-237\ kJ.mol^{-1}) + 6.(-286\ kJ.mol^{-1}) - (-267\ kJ.mol^{-1}) = \mathbf{-2\ 871\ kJ.mol^{-1}}$

Nous pouvions nous attendre à une valeur négative, dans le sens où cette réaction est spontanée dans le corps humain, à 37 °C et sous la pression atmosphérique ($1{,}013.10^5$ Pa). Nous avons calculé la valeur de l'enthalpie libre molaire de réaction de référence à 25 °C, c'est-à-dire lorsque tous les constituants de la réaction sont pris dans leur état de référence thermodynamique (sous la pression de 10^5 Pa). La différence entre ces deux valeurs concerne des différences de température et de pression ; mais cette différence est faible devant la valeur de l'enthalpie libre de réaction et n'affecte pas son signe.

b) De la même manière, l'enthalpie molaire de réaction de référence peut être calculée à partir des valeurs des enthalpies molaires de référence des constituants. Or, par convention, $H^\circ_m (O_2, g, 298\ K) = 0$. On peut donc écrire :

$\Delta_r H^\circ_m (298\ K) = 6.H^\circ_m (H_20, l, 298\ K) + 6.H^\circ_m (CO_2, g, 298\ K) - H^\circ_m (C_6H_{12}0_6, s, 298\ K)$

soit :

$\mathbf{\Delta_r H^\circ_m (298\ K)} = 6.(-285\ kJ.mol^{-1}) + 6.(-393\ kJ.mol^{-1}) - (-1255\ kJ.mol^{-1}) = \mathbf{-2813\ kJ.mol^{-1}}$

Cette réaction est exothermique : elle peut fournir de la chaleur au système transformé.

c) Calculons l'entropie molaire de réaction de référence à 298 K.

On sait que G = H – TS ; on peut alors écrire :

$$\Delta_r G^\circ_m (298\ K) = \Delta_r H^\circ_m (298\ K) - (298\ K).\Delta_r S^\circ_m (298\ K)$$

On peut en déduire la valeur de l'entropie molaire de réaction de référence :

$\Delta_r S^\circ_m (298\ K) = (\Delta_r H^\circ_m (298\ K) - \Delta_r G^\circ_m (298\ K)) / (298\ K)$

$= (-2813.10^3\ J.mol^{-1} - (-2871.10^3\ J.mol^{-1})) / 298\ K$

$$\mathbf{\Delta_r S^\circ_m (298\ K) = 195\ J.mol^{-1}.K^{-1}}$$

L'entropie molaire de réaction de référence est positive.

L'état final du système qui contient une phase liquide et une phase gazeuse est plus désordonné que l'état initial qui contient une phase solide et une phase gazeuse. Cette augmentation de désordre peut se traduire par une augmentation d'entropie si le système est isolé.

Exercice 18.2 Étude thermodynamique de l'état d'équilibre

Lors de la dernière étape de la glycolyse, le fructose 1,6 diphosphate – sucre, caractérisé par l'agencement de six atomes de carbone – est clivé en deux sucres phosphate formés de trois atomes de carbone chacun : le glycéraldéhyde-3-phosphate ($POCH_2CHOHCOH$) et le dihydroxyacétone phosphate ($POCH_2COCH_2OH$). Le bilan stœchiométrique de cette transformation s'écrit :

$$POCH_2\text{-}C_4H_6O_4\text{-}CH_2OP = POCH_2\text{-}CHOHCOH + POCH_2\text{-}COCH_2OH$$

Le groupement *P* représente le groupement phosphate.

a) Calculer la constante d'équilibre, à 37 °C, de cette transformation.

b) Les concentrations cellulaires des constituants de cette réaction sont-elles différentes de celles qui seraient obtenues à l'équilibre ?

c) Comment pourriez-vous confirmer votre résultat ?

Données

L'enthalpie libre molaire de cette réaction est égale à 24,2 kJ.mol⁻¹ à 37 °C dans les conditions thermodynamiques de référence.

Les concentrations cellulaires sont les suivantes :

$c(POCH_2\text{-}C_4H_6O_4\text{-}CH_2OP) = 31\ \mu mol.L^{-1}$

$c(POCH_2CHOHCOH) = c(G_3P) = 18{,}5\ \mu mol.L^{-1}$

$c(POCH_2COCH_2OH) = c(DAHP) = 138\ \mu mol.L^{-1}$

Solution

a) On sait que :

$\Delta_r G_m (310\ K) = \Delta_r G^\circ_m (310\ K) + R.T.\ln[G_3P]\cdot[DAHP]) / ([POCH_2\text{-}C_4H_6O_4\text{-}CH_2OP]$

Or, à l'équilibre,

$\Delta_r G_m (310\ K) = \Delta_r G^\circ_m (310\ K) + (310\ K).R.\ln K = 0$

On peut en déduire : $\mathbf{K} = \exp(-\Delta_r G^\circ_m (310\ K) / R.(310\ K)) = \mathbf{8{,}3.10^{-5}}$

b) Calculons le quotient de réaction à partir des concentrations cellulaires du réactif et des produits de la réaction :

$Q = [G_3P].[DAHP] / [POCH_2\text{-}C_4H_6O_4\text{-}CH_2OP]$

$= 18{,}5.10^{-6}\ mol.L^{-1}.138.10^{-6} mol.L^{-1} / 31.10^{-6} mol.L^{-1}$

$$\mathbf{Q = 8{,}2.10^{-5} \approx K}$$

Le quotient de réaction est très proche de la valeur de la constante d'équilibre. Les concentrations cellulaires des produits et du réactif sont donc pratiquement égales à celles qu'on obtiendrait à l'équilibre.

c) Afin de vérifier la valeur précédente, on peut aussi calculer l'enthalpie libre molaire de réaction dans les conditions cellulaires :

$\Delta_r G_m$ (310 K) = $\Delta_r G^\circ_m$ (310 K) + (310 K).R.ln[G_3P].[$DAHP$]/[$POCH_2$-$C_4H_6O_4$-CH_2OP]

$\Delta_r G_m$ (310 K) = $\Delta_r G^\circ_m$ (310 K)

+ (310 K).R.ln (18,5.10^{-6} mol.L^{-1}.138.10^{-6} mol.L^{-1}/ 31.10^{-6}mol.L^{-1})

$$\mathbf{\Delta_r G_m\ (310\ K) = -\ 38\ J.mol^{-1} \approx 0}$$

Le système est donc pratiquement à l'équilibre chimique.

Exercice 18.3 Conditions thermodynamiques de référence et conditions biologiques de référence

Une fois ingéré, l'éthanol (CH_3CH_2OH) doit être éliminé par l'organisme. Mais auparavant, ce dernier doit être transformé. Cette transformation, ou métabolisation, de l'alcool implique deux étapes majeures.

Lors de la première étape, il est oxydé en un composé intermédiaire, l'acétaldéhyde, grâce à l'action de deux enzymes, l'alcool déshydrogénase et la catalase.

Au cours de cette première étape du métabolisme de l'alcool, la coenzyme nicotinamide-adénine-dinucléotide, ou NAD^+, est réduite en NADH-H^+ dans une transformation dont le bilan stœchiométrique s'écrit :

$$CH_3CH_2OH + NAD^+ = CH_3COH + NADH + H^+$$

Cette transformation a été étudiée à 25 °C dans des milieux tamponnés. À l'équilibre chimique, la concentration de chacun des constituants de la réaction, a été mesurée en fonction du pH et notée dans le tableau suivant.

pH	c(CH_3CH_2OH)/ mmol.L^{-1}	c(NAD^+)/ µmol.L^{-1}	c(CH_3COH)/ mmol.L^{-1}	c(NADH)/ µmol.L^{-1}
5,2	38,1	240,1	304,0	13,5
6,2	39,2	54,1	195,5	47,4
7,2	1,9	540,3	390,4	120,6
8,2	9,8	6 500,3	7 800,2	3 600,5

a) Montrer que la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K° de la transformation est indépendante de la valeur du pH du milieu réactionnel.

b) Montrer que la valeur de la constante d'équilibre apparente K°' de la transformation dépend de la valeur du pH du milieu réactionnel.

c) Donner l'expression qui lie l'enthalpie libre molaire de réaction calculée dans les conditions thermodynamiques de référence à l'enthalpie libre molaire de la réaction calculée dans les conditions biologiques de référence à 298 K. Que peut-on conclure de cette expression ?

d) La formation de l'acétaldéhyde serait-elle spontanée si tous les constituants de la réaction étaient supposés se trouver dans les conditions biologiques de référence à 25 °C ?

Solution

a) Soit la transformation chimique caractérisée par le bilan stœchiométrique suivant :

$$CH_3CH_2OH + NAD^+ = CH_3COH + NADH + H^+$$

La constante d'équilibre est définie par la relation suivante :

$$K^\circ = [CH_3COH].[NADH].10^{-pH}/[CH_3CH_2OH].[NAD^+]$$

Le calcul permet de trouver les valeurs suivantes :

pH	5,2	6,2	7,2	8,2
K°	$2{,}83.10^{-6}$	$2{,}76.10^{-6}$	$2{,}89.10^{-6}$	$2{,}78.10^{-6}$

On voit que la valeur de K° est indépendante du pH du milieu réactionnel.
Sa valeur moyenne est égale à $2{,}81.10^{-6}$.

b) Calculons maintenant la valeur de la constante apparente K°'.

Si la valeur du pH est fixée, comme c'est le cas des conditions biologiques de référence, on peut définir une constante d'équilibre apparente telle que

$$K^{\circ\prime} = [CH_3COH].[NADH])/[CH_3CH_2OH].[NAD^+] = K^\circ / [H^+]$$

pH	5,2	6,2	7,2	8,2
K°'	0,4	4,4	45,8	440,6

La valeur de la constante apparente K°' dépend du pH du milieu.

c) L'enthalpie libre molaire de réaction de référence et l'enthalpie libre molaire de réaction calculée dans les conditions biologiques de référence sont liées ; en effet :

$$\Delta_rG_m\,(298\text{ K}) = \Delta_rG^\circ_m\,(298\text{ K}) + (298\text{ K}).R.\ln [CH_3COH].[NADH].[H^+] / [CH_3CH_2OH].[NAD^+]$$

$$\Delta_rG_m\,(298\text{ K}) = \Delta_rG^\circ_m\,(298\text{ K}) - 2{,}3.(298\text{ K}).R.pH + (298\text{ K}).R.\ln [CH_3COH].[NADH)] / [CH_3CH_2OH].[NAD^+]$$

L'enthalpie libre molaire de réaction, calculée dans les conditions biologiques de référence, dépend de l'enthalpie libre molaire de réaction de référence par la relation suivante :

$$\mathbf{\Delta_rG^{\circ\prime}_m\,(298K) = \Delta_rG^\circ_m\,(298K) - 2{,}3.(298\text{ K}).R.pH}$$

Elle dépend donc de la valeur du pH du milieu.

d) Il faut au préalable calculer l'enthalpie libre molaire de réaction pour les conditions thermodynamiques de référence : $\Delta_rG^\circ_m\,(298\text{ K}) = -R.T.\ln K^\circ = 31{,}7\text{ kJ.mol}^{-1}$

La formation de l'acétaldéhyde calculée en supposant que tous les constituants sont dans les conditions thermodynamiques de référence n'est pas spontanée.

Dans les conditions biologiques de référence à 25 °C, le pH est égal à 7, on en déduit :

$$\mathbf{\Delta_rG^{\circ\prime}_m\,(298\text{ K})} = \Delta_rG^\circ_m\,(298\text{ K}) - 2{,}3.R.T(298\text{ K}).pH = \mathbf{-\,8{,}2\text{ kJ.mol}^{-1}}$$

La formation de l'acétaldéhyde est spontanée si, à 25 °C, tous les constituants sont dans les conditions biologiques de référence.

Exercice 18.4 Concept de composé à potentiel énergétique élevé

➤ Au cours de la glycolyse aérobie dans la phase dite de remboursement, la phosphoglycérate kinase catalyse la déphosphorylation du composé 1,3 Bisphosphoglycérate en 3-Phosphoglycérate en régénérant la molécule d'ATP. Cette transformation peut se produire à 37 °C.

a) Montrer que cette transformation peut être décrite par le couplage de deux réactions dans les conditions thermodynamiques de référence.

b) Calculer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction.

c) Montrer que le rendement énergétique de cette réaction est meilleur dans les conditions cellulaires que dans les conditions biologiques de référence.

➤ Le 3-Phosphoglycérate est ensuite transformé en phosphoénolpyruvate selon la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$POCH_2CHOHCOO^- = POCH_2CCOO^- + H_2O$$

d) Calculer l'enthalpie libre molaire de cette réaction dans les conditions thermodynamiques de référence à 37 °C.

e) En déduire l'enthalpie libre molaire de cette réaction à 37 °C.

Le pyruvate (CH_3-CO-COO^-) est le produit terminal de la glycolyse en présence de la pyruvate kinase qui se traduit par la formation de la molécule d'ATP.

f) Écrire la réaction chimique de cette dernière transformation.

g) Comment comprenez-vous maintenant la terminologie « Phase de Remboursement » attribuée à cette partie de la glycolyse ?

Données :

La déphosphorylation du composé 1,3-Bisphosphoglycérate en 3-Phosphoglycérate est caractérisée par une enthalpie libre molaire de réaction de référence égale, à 37 °C, à – 49,1 kJ.mol^{-1}.

L'hydrolyse de l'ATP est caractérisée par une enthalpie libre molaire de réaction de référence égale, à 37 °C, à – 32,2 kJ.mol^{-1}.

On considérera le système cellulaire suivant :

c(1,3-Bisphosphoglycérate) = 31 μmol.L^{-1}

c(3-Phosphoglycérate) = 16 μmol.L^{-1}

c(ATP) = 1,8 mmol.L^{-1}

c(ADP) = 140 μmol.L^{-1}

c(P_i) = 1 mmol.L^{-1}

La formation du phosphoénolpyruvate est caractérisée par une constante d'équilibre thermodynamique égale à $K^\circ = 9.10^{-2}$.

Les conditions cellulaires, à 37 °C, sont les suivantes :

c($POCH_2CCOO^-$) = 9 mmol.L^{-1}

c($POCH_2CHOHCOO^-$) = 100 mmol.L^{-1}

L'enthalpie libre molaire de réaction de référence de la déphosphorylation du phosphoénolpyruvate est égale, à 37 °C, à – 61,9 kJ.mol^{-1}.

Solution

a) Le bilan stœchiométrique de la transformation étudiée peut s'écrire à partir des deux réactions suivantes :

1,3-Bisphosphoglycérate + H_2O = 3-Phosphoglycérate + P_i $\Delta_rG^\circ_m$ (1) = – 49,1 kJ.mol^{-1}

ADP + P_i = ATP + H_2O $\Delta_rG^\circ_m$ (2) = 32,2 kJ.mol^{-1}

1,3-Bisphosphoglycérate + ADP = 3-Phosphoglycérate + ATP $\Delta_rG^\circ_m$ (310 K)

La transformation étudiée est donc caractérisée, à 310 K et dans les conditions thermodynamiques de référence, par l'enthalpie libre molaire de réaction suivante :

$\Delta_rG^\circ_m$ (310 K) = $\Delta_rG^\circ_m$ (1) + $\Delta_rG^\circ_m$ (2) = *– 49,1 kJ.mol^{-1} + 32,2 kJ.mol^{-1} = – 16,9 kJ.mol^{-1}*

Le composé 1,3-Bisphosphoglycérate joue le rôle d'un composé à potentiel énergétique élevé et permet la phosphorylation de l'ADP, entraînant ainsi la production d'ATP.

b) La valeur de la constante d'équilibre est calculée à partir de l'enthalpie libre molaire de réaction de référence comme dans le cas des exercices précédents :

$\Delta_rG^\circ_m$ (310 K) = – R.(310 K).ln K° et K° = exp (–$\Delta_rG^\circ_m$ (310K) / R.(310K))

Il vient : **K° = 917**

c) Le rendement **R**, dans les conditions de référence, est donc égal à 32,2.10^3 / 49,1.10^3.100 = **65 %**

Afin de connaître ce rendement dans les conditions cellulaires, il faut au préalable calculer les enthalpies libres molaires des réactions de couplage.

– Pour la réaction (1) : 1,3-Bisphosphoglycérate + H_2O = 3-Phosphoglycérate + P_i

Δ_rG_m (310 K) = $\Delta_rG^\circ_m$ (310 K) + (310 K).R.ln[3-Phosphoglycérate].[P_i]/[1,3-Bisphosphoglycérate]

Δ_rG_m (1,310 K) = – 68,6 kJ.mol^{-1}

– Pour la réaction (2) : ADP + P_i = ATP + H_2O

Δ_rG_m (310 K) = $\Delta_rG^\circ_m$ (310 K) + (310 K).R.ln [ATP] / [ADP].[Pi]

Δ_rG_m (2,310 K) = 56,6 kJ.mol^{-1}

On peut alors calculer le rendement de ce couplage dans les conditions cellulaires :

R = Δ_rG_m (2) / Δ_rG_m (1) = **82 %**

On peut donc conclure que le rendement est meilleur dans les conditions cellulaires que dans les conditions thermodynamiques de référence.

d) Pour la transformation : $POCH_2CHOHCOO^-$ = $POCH_2CCOO^-$ + H_2O

L'enthalpie libre molaire de réaction pour les conditions thermodynamiques de référence est :

$\Delta_rG^\circ_m$ (310 K) = –(310 K).R.ln K° = 6,2.10^3 kJ.mol^{-1}

e) On peut en déduire l'enthalpie libre molaire de réaction à 37 °C

Δ_rG_m (310 K) = $\Delta_rG^\circ_m$ (310 K) + (310 K).R.ln [$POCH_2CCOO^-$] / [$POCH_2CHOHCOO^-$]

Δ_rG_m (310 K) = – 6 J.mol^{-1} : ***le système est alors pratiquement à l'équilibre chimique.***

f) Bilan stœchiométrique de la transformation du pyruvate :

$POCH_2CCOO^-$ + H_2O = CH_3CCOO^- + P_i $\Delta_rG^\circ_m$ (1) = – 61,9 kJ.mol^{-1}

ADP + P_i = ATP + H_2O $\Delta_rG^\circ_m$ (2) = 32,2 kJ.mol^{-1}

$POCH_2CCOO^-$ + ADP = CH_3CCOO^- + ATP $\Delta_rG^\circ_m$ (310 K)

g) La transformation est donc caractérisée, dans les conditions thermodynamiques de référence, par une enthalpie libre molaire de réaction telle que :

$\Delta_rG^\circ_m$ (310 K) = $\Delta_rG^\circ_m$ (1) + $\Delta_rG^\circ_m$ (2) = *– 61,9 kJ.mol^{-1} + 32,2 kJ.mol^{-1} = – **29,7 kJ.mol^{-1}***

Le composé $POCH_2CCOO^-$, tout comme le composé 1,3-Bisphosphoglycérate dans la partie précédente, joue le rôle d'un composé à potentiel énergétique élevé et permet la phosphorylation de l'ADP, entraînant ainsi la production d'ATP.

On comprend alors que cette phase puisse être appelée « Phase de Remboursement » dans le sens où elle permet à deux reprises de former la molécule d'ATP.

Exercice 18.5 Réactions d'oxydoréduction en milieu cellulaire

Dans les mitochondries, le pyruvate est réduit en malate en présence de carboxylase ; le bilan stœchiométrique de cette transformation s'écrit :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}COO^- + HCO_3^- + NADH + H^+$$
$$= {}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^- + NAD^+ + H_2O$$

À 37 °C, les concentrations du système cellulaire sont les suivantes :
$c(CH_3\text{-}CO\text{-}COO^-, HCO_3^-) = 60\ mmol.L^{-1}$;
$c({}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^-) = 12\ \mu mol.L^{-1}$
$c(NADH) = 0{,}65\ \mu mol.L^{-1}$; $c(NAD^+) = 65\ \mu mol.L^{-1}$.

a) Écrire les demi-réactions électrochimiques permettant cette transformation.

b) Dans ce chapitre, nous avons introduit les conditions biologiques de référence en mettant en évidence la présence des ions H^+ dans l'expression de la variation d'enthalpie libre molaire. Nous avons ainsi défini l'enthalpie libre molaire de réaction dans les conditions biologiques de référence $\Delta_r G°'_m$. Sur le même raisonnement, à partir des demi-réactions électrochimiques précédentes, définir le potentiel de référence biologique E°' du couple (NAD^+ / NADH, H^+) en fonction du potentiel de référence E°. Établir cette même relation pour le couple ($CH_3COCOO^-/{}^-OOCCH_2CHOHCOO^-$).

c) Dans l'état biologique de référence, l'enthalpie libre molaire de réaction est égale à $1{,}50\ kJ.mol^{-1}$. Montrer que, dans cet état, le potentiel de référence biologique du couple d'oxydoréduction ($CH_3COCOO^-/{}^-OOCCH_2CHOHCOO^-$) est égal à – 0,328 V.

d) Déterminer l'enthalpie libre molaire de réaction dans les conditions cellulaires mesurées à 37 °C.

e) Donner l'expression de l'enthalpie libre molaire de réaction en fonction du pH. En déduire le domaine de pH dans lequel la réduction du pyruvate est exergonique à 37 °C.

Données :
Potentiel de référence biologique du couple d'oxydoréduction
(NAD^+ / NADH, H^+) = – 0,320 V

Solution

a) Écrivons les demi-réactions électrochimiques conduisant à cette transformation :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}COO^- + HCO_3^- + 2\ e^- + 2\ H^+ = {}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^- + H_2O$$
$$NADH = NAD^+ + 2e^- + H^+$$

$$CH_3\text{-}CO\text{-}COO^- + HCO_3^- + NADH + H^+ = {}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^- + NAD^+ + H_2O$$

b) Pour la réaction NADH = $NAD^+ + 2\,e^- + H^+$

$E\,(NAD^+/NADH) = E^\circ\,(NAD^+/NADH) + (R.T/n.F)\,\ln[NAD^+].[H^+]/[NADH]$

$= E^{\circ\prime}(NAD^+/NADH) + (R.T/n.F)\,\ln[NAD^+]/[NADH]$

avec $E^{\circ\prime}\,(NAD^+/NADH) = E^\circ(NAD^+/NADH) - 2{,}3\,(R.T/n.F).pH$

où $E^{\circ\prime}$ est le potentiel du couple ($NAD^+/NADH$) dans les conditions biologiques de référence.

Pour la réaction : $CH_3\text{-}CO\text{-}COO^- + HCO_3^- + 2\,e^- + 2\,H^+ = {}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^- + H_2O$

$E\,(CH_3\text{-}CO\text{-}COO^-/{}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^-) = E^\circ\,(CH_3\text{-}CO\text{-}COO^-/{}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^-)$

$+ (R.T/n.F).\ln[CH_3\text{-}CO\text{-}COO^-].[H^+].[HCO_3^-] / [{}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^-]$

$E\,(CH_3\text{-}CO\text{-}COO^-/{}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^-) = E^{\circ\prime}\,(CH_3\text{-}CO\text{-}COO^-/{}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^-)$

$+ (R.T/n.F).\ln[CH_3\text{-}CO\text{-}COO^-].[HCO_3^-] / [{}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^-]$

où $E^{\circ\prime}(CH_3\text{-}CO\text{-}COO^-/{}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^-) =$

$E^\circ(CH_3\text{-}CO\text{-}COO^-/{}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^-) - 2{,}3\,(R.T/n.F).pH$

c) Calculons le potentiel de référence biologique du couple d'oxydoréduction

$(CH_3COCOO^-/{}^-OOCCH_2CHOHCOO^-)$

$\Delta_rG^{\circ\prime}{}_m\,(310\text{ K}) = -\,nF\,E^{\circ\prime}$

On peut définir la valeur du potentiel $E^{\circ\prime}$ en fonction des potentiels des couples considérés [*Cours 20.2.1*].

où $E^{\circ\prime} = E^{\circ\prime}(CH_3\text{-}CO\text{-}COO^-/{}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^-) - E^{\circ\prime}\,(NAD^+ / NADH)$

$\mathbf{E^{\circ\prime}}(CH_3\text{-}CO\text{-}COO^-/{}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^-) =$

$-\,\Delta_rG^{\circ\prime}{}_m\,(310\text{ K}) / n.F + E^{\circ\prime}(NAD^+ / NADH) = \mathbf{-\,0{,}3277\ V}$

Ainsi, la valeur du potentiel $E^{\circ\prime}$ est très proche de $E^{\circ\prime} = -\,0{,}328$ V fournie dans l'énoncé.

d) Déterminons la variation de l'enthalpie libre molaire de la réaction dans les conditions cellulaires

$\Delta_rG_m\,(310\text{ K}) = \Delta_rG^\circ{}_m\,(310\text{ K})$

$+ R.T.\ln[NAD^+].[{}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^-] / [CH_3\text{-}CO\text{-}COO^-].[HCO_3^-].[NADH].[H^+]$

$\Delta_rG_m\,(310\text{ K}) = \Delta_rG^\circ{}_m\,(310\text{ K}) + 2{,}3.(310\text{ K}).R.pH$

$+ R.T.\ln[NAD^+].[{}^-OOC\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COO^-] / [CH_3\text{-}CO\text{-}COO^-].[HCO_3^-].[NADH]$

$\Delta_rG_m\,(310\text{ K}) = \Delta_rG^\circ{}_m\,(310\text{ K}) + 2{,}3.(310\text{ K}).R.pH$

$+ R.T.\ln\,[65.10^{-6}\text{ mol.L}^{-1}.12.10^{-6}\text{ mol.L}^{-1}] / [60.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}.0{,}65.10^{-6}\text{ mol.L}^{-1}]$

$= \Delta_rG^{\circ\prime}{}_m\,(310\text{ K}) + (310\text{ K}).R.\ln\,(20.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1})$

où $\Delta_rG^{\circ\prime}{}_m\,(310\text{ K}) = (\Delta_rG^\circ{}_m)\,(310\text{ K}) + 2{,}3.(310\text{ K}).R.pH$

$\mathbf{\Delta_rG_m\,(310\text{ K}) = -\,8582{,}6\text{ kJ.mol}^{-1}}$

e) **Pour que la réaction soit exergonique, il faut que :**

$\Delta_rG_m\,(310\text{ K}) = \Delta_rG^\circ{}_m\,(310\text{ K}) + 2{,}3.(310\text{ K}).R.pH + (310\text{ K}).R.\ln\,[20.10^{-3}] < 0$

Cette inégalité entraîne : **pH < 8,45**.

CHAPITRE 19 Cinétique chimique – Radioactivité – Mécanismes réactionnels

Ce chapitre couvre l'essentiel de la matière des chapitres 22 et 23 de la 6° édition du Cours de *Chimie physique*.

PRÉALABLES

- Equation stœchiométrique, nombres stœchiométriques, avancement de réaction.
- Définition de la pression partielle.
- Stœchiométrie et molécularité d'une réaction.
- Définition de la vitesse de variation de la concentration d'une espèce chimique (réactif ou produit de réaction) ou vitesse de transformation. Vitesse de formation, vitesse de consommation.
- Définition de la vitesse d'avancement, de la vitesse volumique de réaction.
- Forme de la loi de vitesse ; coefficient de vitesse ; ordres partiels et ordre global.
- Relations vitesse/temps et concentration/temps ; caractéristiques de l'ordre 1 et de l'ordre 2 ; temps de demi-vie ; détermination expérimentale de l'ordre.
- Relation vitesse/température ; loi d'Arrhénius ; énergie d'activation.
- Définition des réactions simples (ou élémentaires) et complexes.
- Notion d'étape cinétiquement déterminante.
- Cas des réactions successives ou compétitives.
- Notion de choc efficace ; facteur d'orientation et facteur énergétique.
- Profil énergétique d'une réaction ; état(s) de transition, intermédiaire(s).
- Rôle et mode d'intervention d'un catalyseur.

SAVOIR-FAIRE

- Exprimer la vitesse de réaction en fonction des vitesses de transformation de chaque constituant de la réaction.
- Décrire qualitativement et quantitativement (méthodes algébrique et graphique) la variation de la vitesse de réaction et des concentrations en fonction du temps (ordre 0, 1 ou 2).
- Calculer le coefficient de vitesse et le temps de demi-vie à partir de données expérimentales (ordre 0, 1 ou 2).
- Déterminer les ordres partiels et global à partir de données expérimentales.
- Faire un pronostic sur le caractère simple ou complexe d'une réaction, connaissant son ordre apparent et sa molécularité : faire une hypothèse sur son mécanisme (cas simples).
- Utiliser la loi de vitesse pour calculer les quantités formées ou restantes, à un instant donné, ou le temps nécessaire pour obtenir des quantités déterminées.
- Calculer les variations de vitesse liées à une modification de température ; déterminer l'énergie d'activation à partir des effets observés d'une modification de température.

Exercice 19.1 Vitesse moyenne de réaction

Écrire l'équation stœchiométrique relative à la décomposition, en phase gazeuse, du pentoxyde de diazote en dioxyde d'azote et en dioxygène.

Cette réaction est effectuée à volume constant, en mesurant à divers instants la concentration de NO_2 par une mesure de l'intensité de la coloration du mélange gazeux, grâce au fait que c'est le seul des trois gaz à être coloré. On a trouvé les résultats suivants :

t/min	0	10	20	30	40	50	60
$10^2c(NO_2)$/mol.L^{-1}	0,00	0,64	1,12	1,48	1,76	1,96	2,08
$10^2c(N_2O_5)$/mol.L^{-1}	1,24	0,92	0,68	0,50	0,36	0,26	0,20
$10^2c(O_2)$/mol.L^{-1}	0,00	0,16	0,28	0,37	0,44	0,49	0,52

a) À l'aide des données du tableau, calculer, pour différents intervalles de temps, la concentration moyenne de N_2O_5 ainsi que la vitesse moyenne de consommation de N_2O_5 correspondante. Comment varie cette vitesse moyenne en fonction du temps ?

Existe-t-il une relation entre cette vitesse moyenne et la concentration moyenne de N_2O_5 ?

b) Pour un intervalle de temps donné, existe-t-il une relation entre les vitesses moyennes de transformation des trois constituants de la réaction ? Que peut-on en conclure ?

c) Définir la vitesse volumique d'avancement de la réaction ; donner son expression en fonction de la vitesse de transformation des trois constituants

de la réaction. Cette expression serait-elle la même si on écrivait l'équation stœchiométrique de telle sorte que le nombre stœchiométrique de la réaction ne soit pas fractionnaire ?

d) Peut-on déduire de ces données la valeur de la vitesse initiale de la réaction ?

Solution

L'équation stœchiométrique permet de faire le bilan des quantités et des concentrations de chaque espèce présente à chaque instant en utilisant l'avancement de réaction ξ et l'avancement volumique de réaction $x = \xi/V$.

	N_2O_5	=	$2\ NO_2$	+	$1/2\ O_2$
t_0	n_0		0		0
t	$n_0 - \xi$		$2\ \xi$		$\xi/2$
c	$c_0 - x$		$2x$		$x/2$

L'équation stœchiométrique de la réaction s'écrit :

$$N_2O_5\,(g) = NO_2(g) + 1/2\ O_2(g)$$

a) Le calcul de la concentration moyenne de N_2O_5 s'obtient en faisant la moyenne de deux valeurs instantanées proches de la concentration :

$$\bar{c}_{moy}(N_2O_5) = [c_1(N_2O_5) + c_2(N_2O_5)]/\ 2$$

Le calcul de la vitesse moyenne de consommation de N_2O_5 se fait selon la relation :

$$\bar{r}_{moy}(N_2O_5) = [c_1(N_2O_5) - c_2(N_2O_5)]/\ (t_1 - t_2)$$

Ainsi entre 10 et 20 min, $c_{moy}\ (N_2O_5) = 1/2(0{,}92 + 0{,}68)\ 10^{-2}$ mol/L $= 0{,}8\ 10^{-2}$ mol/L

et $\bar{r}_{moy}\ N_2O_5) = (0{,}92 - 0{,}68)\ 10^{-2}$ mol/L /(20 – 10)min $= 2{,}4\ 10^{-4}$ mol.L^{-1}.min^{-1}

On peut alors constituer les tableaux des résultats suivants.

t/min	0	10	20	30	40	50	60
$10^2 c(N_2O_5)$/mol.L^{-1}	1,24	0,92	0,68	0,50	0,36	0,26	0,20

$10^2 \bar{c}_{moy}(N_2O_5)$/mol.L^{-1}	**1,08**	**0,80**	**0,59**	**0,43**	**0,31**	**0,23**
$-10^4\ \bar{r}_{moy}(N_2O_5)$/mol.L^{-1}min^{-1}	**3,20**	**2,40**	**1,80**	**1,40**	**1,00**	**0,60**

On observe que **la vitesse moyenne de consommation de N_2O_5 diminue lorsque le temps avance comme la concentration moyenne de N_2O_5.**

On peut observer que **le rapport de la vitesse moyenne à la concentration moyenne reste pratiquement constant dans la période observée**.

b) Entre 30 et 40 min par exemple, nous avons déjà calculé

$$-\ \bar{r}_{moy}(N_2O_5) = 1{,}4\ 10^{-4}\ \text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$$

Par ailleurs, la vitesse moyenne de formation de NO_2 dans ce même intervalle de temps est : $\bar{r}_{moy}(NO_2) = (1{,}76 - 1{,}48)\ 10^{-2}$ mol/L /(40 – 30)min = 2,8 10^{-4} mol.L^{-1}.min^{-1}

Enfin la vitesse moyenne de formation de O_2 dans ce même intervalle de temps est :

$\bar{r}_{moy}(O_2) = (0{,}44 - 0{,}37)\ 10^{-2}$ mol/L /(40 – 30)min = 0,7 10^{-4} mol.L^{-1}.min^{-1}

On observe que la vitesse moyenne de consommation de N_2O_5 est la moitié de la vitesse moyenne de formation de NO_2 et le double de la vitesse moyenne de formation de O_2.

Cela montre que ces vitesses sont proportionnelles aux nombres stœchiométriques.

De la même façon, on peut calculer pour les autres intervalles de temps, les valeurs suivantes des vitesses moyennes de formation :

t/min	0	10	20	30	40	50	60
$-10^4 r_{moy}(N_2O_5)$/mol.L^{-1}min^{-1}	3,20	2,40	1,80	1,40	1,00	0,60	
$10^4 r_{moy}(NO_2)$/mol.L^{-1}min^{-1}	6,40	4,80	3,60	2,80	2,00	1,20	
$10^4 r_{moy}(O_2)$/mol.L^{-1}min^{-1}	1,60	1,20	0,90	0,70	0,50	0,30	

Les rapports entre ces vitesses restent les mêmes : l'équation stœchiométrique de la réaction est valable pendant toute la transformation.

c) Dans la mesure où l'équation stœchiométrique reste valable jusqu'à la fin de la réaction, on peut écrire : $dn(B) / \nu(B) = d\xi$.

Par définition, la vitesse volumique d'avancement de réaction est : $v = 1/V\ (d\xi/dt)$

Il vient donc : $v = [1/V.\nu(B)].[dn(B)/dt] = dc(B) / \nu(B)\ dt = r(B)/\nu(B)$

Ceci permet de retrouver les relations :

$$\bar{v} = -\,r(N_2O_5)/1 = r(NO_2)/2 = 2r(O_2)$$

Si tous les nombres stœchiométriques étaient multipliés par 2, il faudrait définir un nouvel avancement de réaction ξ' tel que : $dn(B) = \nu'(B)\ d\xi' = \nu(B)\ d\xi$; c'est dire que la nouvelle valeur de l'avancement ξ' est divisée par 2. Il en sera de même de la vitesse volumique de réaction qui sera aussi divisée par 2 : $v' = v/2$.

d) La vitesse initiale $vo = 1/V\ (d\xi/dt)_{t\to 0} = 1/V\ (\Delta\xi/\Delta t)_{\Delta t\to 0}$ est calculée , en pratique, entre le point 0 (t = 0 , ξ = 0) et la première valeur mesurée de ξ (au temps t). Ici on aura, pour t = 10 min, une valeur moyenne entre 0 et 10 min :

$$\bar{v}_{o,\,moy} = [0{,}64\ 10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}/\ 10\ \text{min}]\ /\ 2 = \mathbf{3{,}2\ 10^{-4}\ mol.L^{-1}.min^{-1}}$$

Exercice 19.2 Vitesse de transformation des constituants

Les ions bichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) oxydent les ions ferreux (Fe^{2+}) en milieu acide : on obtient du fer ferrique (Fe^{3+}), du chrome III (Cr^{3+}) et de l'eau.

a) Écrire l'équation stœchiométrique de cette réaction. Quelle est la signification de cette équation ?

b) Exprimer les vitesses de transformation (consommation et production) de chaque constituant de la réaction. Exprimer la vitesse (volumique) de réaction et sa relation avec les vitesses de transformation. La vitesse de réaction serait-

elle la même si on écrivait l'équation stœchiométrique avec des nombres stœchiométriques égaux à la moitié des précédents ?

c) Quelle relation doit-il exister entre les vitesses de formation des produits et les vitesses de consommation des réactifs pour que l'équation stœchiométrique écrite en a) soit valable tout au long de la réaction ?

Solution

a) La transformation étudiée se fait entre deux couples oxydo-réducteurs : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+}. Nous avons vu comment la prise en compte des variations des degrés d'oxydation permet d'ajuster les nombres stœchiométriques de cette réaction redox (§ 20.1.5.b de la 6e édition du cours de *Chimie Physique*). On obtient ainsi : $Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$.

(Le sens de cette réaction était prévisible avec la considération des potentiels d'électrode de référence, respectivement égaux à + 1,33 V et – 0,44 V (*cf.* Annexe N et § 20.3.4 de la 6e édition du cours de *Chimie Physique*).

Cette équation stœchiométrique n'indique que les proportions entre les réactifs consommés et les produits formés. Elle n'indique rien en ce qui concerne le déroulement de la réaction.

b) Vitesse de transformation des réactifs :

$$r(Cr_2O_7^{2-}) = \mathbf{dc(Cr_2O_7^{2-})/dt} \text{ et } r(Fe^{2+}) = \mathbf{dc(Fe^{2+})/dt}$$

Ces dérivées sont négatives (diminution de la concentration des réactifs en fonction du temps) ; pour les réactifs, on parlera alors de leur vitesse de consommation :

$$\mathbf{-\ dc(Cr_2O_7^{2-})/dt} \text{ et } \mathbf{-\ dc(Fe^{2+})/\ dt}.$$

Vitesse de transformation des produits :

$$r(Cr^{3+}) = dc(Cr^{3+})/\ dt \text{ et } r(Fe^{3+}) = dc(Fe^{3+})/\ dt$$

Ces dérivées sont positives pour les produits de réaction : on peut les appeler vitesses de formation.

La vitesse (volumique) de réaction, caractérisée par son équation stœchiométrique et par l'avancement de réaction ξ ($= \Delta n(B)/\nu(B)$) est définie par la relation : $v = \mathbf{(1/V)\ (d\xi/dt)}$. Si tous les nombres stœchiométriques $\nu(B)$ sont divisés par 2, on définit une nouvelle valeur de l'avancement ξ' telle que : $\xi' = \Delta n(B)/\nu'(B)$. Comme la quantité de tout constituant B est une grandeur expérimentale dont la valeur ne dépend pas du formalisme, on a :

$\xi' = \xi.\nu(B)./\nu'(B)$. On voit que l'avancement ξ' est alors multipliée par 2 : $\xi' = 2\ \xi$.

c) Pour que l'équation stœchiométrique soit valable tout au long de la réaction, il faut que la loi des proportions définies (Dalton) soit respectée à chaque instant :

$$\xi = dn(Cr_2O_7^{2-})/(-1) = dn(dn(Fe^{2+})/(-6))/(-6)$$
$$= dn(Cr^{3+})/(+2) = dn(Fe^{2+})/(-6) = dn(Fe^{3+})/(+6)$$

Il faut donc que $-\ r\ (Fe^{2+}) = +\ r\ (Fe^{2+}) = \mathbf{6v}$, $-\ r\ (Cr_2O_7^{2}) = \mathbf{v}$ et que $+\ r\ (Cr^{3+}) = \mathbf{2v}$.

Exercice 19.3 Loi de vitesse, ordre de réaction

L'étude cinétique expérimentale de l'ioduration de l'acétone dont l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$CH_3COCH_3 + I_2 = CH_3COCH_2I + I^- + H^+$$

Montre que, pour des concentrations suffisantes en diiode, la vitesse de réaction est indépendante de la concentration en diiode et proportionnelle à la concentration en acétone. Lorsque la réaction est effectuée en présence d'un

acide fort, on constate que le coefficient observé varie proportionnellement avec la concentration en ions hydrogène.
Déduire de ces observations la loi de vitesse de cette réaction. Cette réaction a-t-elle un ordre par rapport à l'acétone, par rapport au diiode, par rapport aux ions hydrogène ? Quel est l'ordre global ?

Solution

Dans un premier temps, on peut écrire : $v = k_{obs}\ c(\text{acétone})$.
En changeant l'acidité du milieu, le coefficient de vitesse observé est tel que : $k_{obs} = k\ c(H^+)$.
La loi de vitesse d'une telle réaction, déduite de ces observations, peut alors s'écrire :

$$v = k'_{obs}\ c(\text{acétone})\ c(H^+)$$

Dans les conditions étudiées, on peut dire qu'il y a un ordre partiel 1 par rapport à l'acétone, 0 par rapport au diiode et 1 par rapport aux ions hydrogène. L'ordre total de la vitesse de réaction est 2.

Remarque : en général, la loi de vitesse des réactions est plus compliquée et l'obtention d'ordre de vitesses n'est pas courante.

Exercice 19.4 Vitesse de transformation d'un constituant participant à plusieurs réactions chimiques. Réaction principale, réaction secondaire

La pyrolyse de l'acétaldéhyde CH_3CHO produit principalement du méthane et du monoxyde de carbone. Toutefois, l'analyse chimique du mélange permet de déceler des traces de dihydrogène et d'éthane.
a) Montrer que la pyrolyse se fait nécessairement au cours de deux réactions – dont on précisera le bilan stœchiométrique – se produisant à des vitesses très différentes.
b) Exprimer, en fonction des deux vitesses de réaction, notées v_1 et v_2, la vitesse de formation du monoxyde de carbone et la vitesse de consommation de l'acétaldéhyde.
Quel est le constituant qui permet de suivre uniquement la réaction principale ? Quel est le constituant qui permet de suivre uniquement la réaction secondaire ?

Solution

a) Si la pyrolyse de l'acétaldéhyde produisait CH_4, CO, H_2 et C_2H_6 dans une seule réaction, l'équation stœchiométrique de celle-ci s'écrirait, tout au long de la réaction :

$$3\ CH_3CHO = CH_4 + 3\ CO + H_2 + C_2H_6$$

Dans ce cas, si v était la vitesse d'une telle réaction, on devrait avoir :

$$r(CH_4) = r(H_2) = r(C_2H_6) = v$$

et à la fin de la réaction, on aurait :

$$n_\infty(CH_4) = n_\infty(H_2) = n_\infty(C_2H_6)$$

(en admettant que ces gaz ne sont pas présents au début de la réaction, c'est-à-dire que pour chaque produit formé : $n_\infty(B) = \int^\infty_0 v\, dt + 0$.

Ce résultat n'est pas conforme à la réalité expérimentale puisque l'analyse chimique du mélange gazeux produit par la pyrolyse de l'acétaldéhyde montre que les quantités de dihydrogène et d'éthane produites sont faibles devant les quantités de méthane et de monoxyde produites :

$$n_\infty(H_2) \text{ et } n_\infty(C_2H_6) << n_\infty(CH_4) \text{ et } n_\infty(CO)$$

Il faut donc envisager que la pyrolyse de l'acétaldéhyde se fasse dans deux réactions simultanées se produisant à des vitesses très différentes : une réaction produit CH_4 et CO à une vitesse beaucoup plus grande que l'autre qui produit H_2 et C_2H_6.

La réaction la plus rapide est appelée « réaction principale » et la réaction la plus lente est appelée « réaction secondaire ».

Les équations stœchiométriques de ces deux réactions s'écrivent :

$$(1)\ \mathbf{CH_3CHO = CH_4 + CO}$$

$$(2)\ \mathbf{2\,CH_3CHO = H_2 + C_2H_6 + 2\,CO}$$

Les vitesses de formation du monoxyde de carbone et de consommation de l'acétaldéhyde peuvent s'exprimer en fonction des vitesses des deux réactions 1 et 2 :

$$\mathbf{r(CO) = v_1 + 2\,v_2} \qquad \mathbf{r(CH_3CHO) = v_1 + 2\,v_2 = r(CO)}$$

Pour suivre la réaction principale, il faut mesurer la vitesse de formation du méthane qui n'est produit que dans la réaction 1 : $r(CH_4) = v_1$

Pour suivre la réaction secondaire, il faut mesurer la vitesse de formation de l'éthane ou celle du dihydrogène : $r(H_2) = r(C_2H_6) = v_2$

En effet l'acétaldéhyde et le monoxyde de carbone interviennent tous deux dans les deux réactions.

Remarque : Dans la mesure où $v_2 << v_1$, – r(CH3CHO) ~ v_1

La vitesse de consommation de l'acétaldéhyde est – en première approximation – égale à la vitesse de la réaction principale. Il en est de même de la vitesse de formation du monoxyde de carbone qui est égale à la vitesse de consommation de l'acétaldéhyde.

Exercice 19.5 Dégénérescence de l'ordre d'une réaction

> L'hydrolyse de l'acétate d'éthyle s'interprète facilement en supposant que la première étape est un acte bimoléculaire impliquant l'acétate d'éthyle et une autre espèce qui peut être, selon les cas, l'eau, les ions hydrogène ou les ions hydroxyde. Montrer que ce mécanisme est en accord avec l'ordre 1, souvent observé, par rapport à l'acétate d'éthyle.

Solution

Si on suppose que la première étape de l'hydrolyse de l'acétate d'éthyles est un acte bimoléculaire, on peut écrire selon les cas :

(a) $CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ (b) $CH_3COOC_2H_5 + H_3O^+$ (c) $CH_3COOC_2H_5 + HO^-$

Pour ces réactions élémentaires bimoléculaires, la théorie des collisions permet d'écrire :

$v_a = k_a\, c(H_2O)\, (CH_3COOC_2H_5)$ $v_b = k_b\, c(H_3O^+)\, (CH_3COOC_2H_5)$

$v_c = k_c\, c(HO^-)\, (CH_3COOC_2H_5)$

Les trois vitesses de réaction sont d'ordre 1 par rapport à l'acétate d'éthyle.

Pour la réaction élémentaire a, l'eau qui joue le rôle de réactif est aussi le solvant ; c'est dire qu'il est en grande proportion par rapport aux autres espèces et que sa concentration peut être supposée constante :

$k_a\ c(H_2O) \sim ka\ c_o(H_2O) = k'a$ → **Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau**.

Pour la réaction élémentaire b, les ions hydrogène jouent le rôle de catalyseur : c'est dire qu'ils sont régénérés par la réaction. En effet, l'équation stœchiométrique de l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle, effectuée en milieu acide, s'écrit :

$$CH_3COOC_2H_5 + H_3O^+ + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH + HO_3$$

Si x (= ξ/V) est l'avancement volumique de réaction et c_o la concentration initiale des ions hydrogène, la concentration instantanée des ions hydrogène doit tenir compte :

– des ions hydrogène restant à la concentration $c_o - x$

– des ions hydrogène formés à la concentration x

À chaque instant la concentration des ions hydrogène reste constamment égale à c_o :

$$c(H_3O^+) = (c_o - x) + x = c_o$$

La vitesse de l'étape b est donc : $k_b\ c_o(H_3O^+) = k'_b$ dans ce cas k'_b est un coefficient de vitesse apparent qui décroît lorsque le pH de la solution croît : $\log_{10}[k'_o] = \log_{10}[k_o] + \log_{10}[c(H_3O^+)] = \log_{10}[k_o] - pH$ → **Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions hydrogène**.

La vitesse de la réaction élémentaire c peut s'écrire : $v_c = c(HO^-)\ (CH_3COOC_2H_5)$

Lorsque l'acétate d'éthyle est en présence de soude en proportions stœchiométriques, on constate que la réaction – appelée dans ce cas saponification – est d'ordre 1 par rapport à la soude et d'ordre 1 par rapport à l'acétate d'éthyle. Toutefois, si l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle est effectuée en milieu basique tamponné, la concentration des ions hydroxyde est maintenue constante et on peut écrire :

$v_c = k'_c\ (CH_3COOC_2H_5)$ avec $k'_c = c(HO^-)$

Dans ce cas, l'ordre global observé pour la saponification est d'ordre 1 par rapport à l'acétaldéhyde, mais le coefficient de vitesse apparent croît avec le pH En effet :

$\log_{10}[k'_c] = \log_{10}[k_c] + \log_{10}[HO^-] = \log_{10}[k_c\ K_e] - \log_{10}[c(H_3O^+)] = \log_{10}[k''_c] + pH$

→ **Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions hydroxyde**

Dans les trois cas, en milieu neutre, acide ou basique, l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle est apparemment d'ordre un.

Exercice 19.6 Réaction en phase gazeuse

À température élevée, l'oxyde d'éthylène C_2H_4O subit une décomposition en méthane et monoxyde de carbone :

$$C_2H_4O\ (g) = CH_4\ (g) + CO\ (g)$$

L'étude cinétique de cette réaction à 400 °C, dans un réacteur de volume constant est faite en mesurant la pression totale en fonction du temps. Les résultats obtenus sont les suivants :

t/min	20	40	60	90	120	t_∞
p/bar	0,211	0,243	0,265	0,291	0,307	0,334

(l'indice ∞ correspond à un temps suffisant pour que la réaction puisse être considérée comme totale, la pression n'augmentant plus de manière perceptible).

a) Quelle était la valeur de la pression initiale p_0 dans le réacteur ?

b) Pour caractériser l'état d'avancement de la réaction, à chaque instant t, il faut connaître la concentration de chaque espèce présente dans le réacteur.

➤ Exprimer

– la concentration d'oxyde d'éthylène notée c(A) en fonction de n_0 (quantité initiale d'oxyde d'éthylène), ξ et V.

– la pression partielle p(A) de l'oxyde d'éthylène dans le mélange gazeux.

➤ Exprimer c(A) et p(A) en fonction de la pression initiale p_0 et de la pression totale p dans le réacteur au temps t. Calculer la valeur de c(A) et de p(A) pour $t = 60$ min.

c) Quel est l'ordre de la réaction ? Quelle est la valeur de son coefficient de vitesse ?

d) Combien de temps faut-il pour décomposer 80 % d'oxyde d'éthylène ? Quelle sera alors la pression totale ?

Solution

1 **2** Prenez conscience de la réalité physique de cette réaction. Quelles sont les espèces chimiques présentes dans le réacteur au moment initial, pendant la réaction et lorsqu'elle est terminée ? Comment varie la quantité totale de matière contenue dans le réacteur ? Comment varie la pression totale (notez que V et T sont constants), et comment varie la pression partielle de l'oxyde d'éthylène ?

3 Mises à part les valeurs numériques des données, qui sont propres à la réaction étudiée, le problème correspond au cas général d'une réaction du type A = B + C, en phase gazeuse. Il s'agit de déterminer :

- son état d'avancement à un moment donné (sous plusieurs formes, qui doivent être équivalentes et sans doute se déduire les unes des autres) ;
- son ordre cinétique puis le temps nécessaire pour réaliser un certain état d'avancement.

4 Outre les lois cinétiques de l'ordre 1 ou de l'ordre 2, s'agissant de gaz et les données étant des pressions, il y aura lieu d'utiliser la relation $pV = nRT$ (valide puisque la température est constante). La définition de la pression partielle d'un constituant sera sans doute également utile.

5 La meilleure stratégie est sans nul doute de prendre les questions dans l'ordre où elles sont posées…

Tous les constituants du mélange sont gazeux. Faisons le bilan des quantités présentes à chaque instant.

	C_2H_4O	CH_4	CO	n_{total}	p_{totale}
$t = 0$	n_0	0	0	n_0	p_0
t	$n_0 - \xi$	ξ	ξ	$n_0 + \xi$	p
t_∞	$0 = n_0 - \xi_\infty$	ξ_∞	ξ_∞	$2\,\xi_\infty$	$2\,p_0$

a) On voit dans le tableau que pour t_∞, $p_\infty = 2p_0$. On a donc :

$$p_0 = p_\infty/2 = \mathbf{0{,}167\ bar}.$$

b) $c(A) = \dfrac{\boldsymbol{n_0 - \xi}}{\boldsymbol{V}}$ $\qquad p(A) = \dfrac{n_0 - \xi}{V} \cdot RT = p_0 - \xi\dfrac{RT}{V}$

Au temps t, $p = \left(\dfrac{n_0 + \xi}{V}\right)RT = p_0 + \xi\dfrac{RT}{V}$

On en déduit : $\xi\dfrac{RT}{V} = p - p_0$

soit : $p(A) = 2\,p_0 - p$

À $t = 60$ min $p(A) = 0{,}334$ bar – 0,265 bar = **0,0691 bar**

$$c(A) = \frac{0{,}069 \times 10^5 \text{ Pa}}{8{,}314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 673 \text{ K}} = \mathbf{1{,}23\ mol.m^{-3}}$$

$$c(A) = \mathbf{1{,}23.10^{-3}\ mol.L^{-1}}$$

c) L'ordre se traduit dans la forme de la relation $c(A) = f(t)$ (ordre 1 si $\ln [c(A)/co(A)] = f(t)$ est linéaire, ordre 2 si $1/c(A) = f(t)$ est linéaire). On peut aussi calculer la valeur du coefficient de vitesse à partir des données relatives à plusieurs valeurs du temps, dans l'hypothèse d'un ordre 1 ou d'un ordre 2 ; l'hypothèse qui conduit à une valeur constante de k est la bonne.

Il faut donc compléter les données par les valeurs de c(A), calculées comme l'a été précédemment sa valeur au temps $t = 60$ min :

t/min	0	20	40	60	90	120
c(A)/mol.L^{-1}	$3{,}0.10^{-3}$	$2{,}2.10^{-3}$	$1{,}6.10^{-3}$	$1{,}2.10^{-3}$	$7{,}8.10^{-4}$	$4{,}9.10^{-4}$
$\dfrac{10^2}{t}\ln\dfrac{c_0(A)}{c(A)}$	–	1,55	1,59	1,53	1,50	1,51

On remarque la constance du terme $\dfrac{1}{t}\ln\dfrac{c_0(A)}{c(A)}$: la vitesse de réaction est d'ordre 1 par rapport à l'oxyde d'éthylène.

Le coefficient de vitesse a donc pour valeur :

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{c_0(A)}{c(A)} = \mathbf{1{,}54.10^{-2}\ min^{-1}}$$

d) Lorsque 80 % d'oxyde d'éthylène ont été décomposés, il en reste 20 %. On peut écrire :

$\ln 0{,}20 = -\,kt_{0,80}$

soit : $t_{0,80} =$ **104 min**.

On aura à cet instant :

$p_{104} = (n_0 + \xi_{0,80})\dfrac{RT}{V}$ avec $\xi_{0,80} = 0{,}80\ n_0$

Soit : $p_{104} = 1{,}80\ p_0 = \dfrac{0{,}334}{2}$ bar $\times$ 1,8 = **0,300 bar**.

Exercice 19.7 Réaction avec dégagement gazeux

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (ou « eau oxygénée ») se décompose en présence de divers catalyseurs ; l'équation stœchiométrique de cette réaction s'écrit :

$$2\ H_2O_2\ (aq) = 2\ H_2O\ (l) + O_2\ (g)$$

On soumet à cette réaction une solution acqueuse de H_2O_2 et on mesure, en fonction du temps, le volume de dioxygène dégagé (mesuré dans les conditions ambiantes de température et de pression).

Le résultat de ces mesures est consigné dans le tableau suivant :

t/min	0	15	30	45	60	75	90
V_{O_2}/L	0	7,8	13,0	16,3	18,3	19,5	20,5

Après un temps suffisamment long (t_∞) pour que le dégagement de dioxygène ait totalement cessé, on en a recueilli un volume total $V_\infty = 22{,}0$ L.

a) On a des raisons de supposer que la réaction est d'ordre 1 ; ces résultats permettent-ils de le confirmer ?

b) Quelles sont les valeurs du coefficient de vitesse et du temps de demi-vie ?

Solution

Il est certain que la façon dont le volume de dioxygène dégagé augmente au cours du temps doit être représentative de la loi de vitesse de la réaction. Mais la manière dont le problème se pose présente quelques difficultés qu'il faut clairement identifier :

- *Les informations concernent l'apparition d'un produit de la réaction, et non la disparition d'un réactif par rapport à laquelle se définit normalement l'ordre d'une réaction.*
- *Les lois cinétiques s'expriment en fonction de la variation des concentrations, or le volume de dioxygène dégagé correspond à une quantité. De plus, dans l'ignorance du volume de la solution soumise à la réaction, il n'est pas possible de calculer la variation correspondante de sa concentration.*
- *Enfin, la température et la pression n'étant pas connues, il n'est pas possible de calculer les quantités de O_2 correspondant aux volumes recueillis.*

Il faudra donc :

– Écrire l'équation cinétique intégrée correspondant à l'ordre 1, pour y faire figurer l'avancement de réaction ;

– Trouver une possibilité de mettre en relation les volumes recueillis avec des quantités.

La relation fondamentale caractérisant l'ordre 1 est $\ln [c(A)/c_0(A)] = -kt$, où $c_0(A)$ est la concentration initiale et $c(A)$ la concentration restante à l'instant t.

Les concentrations (quantité par unité de volume) interviennent ici dans un rapport, la valeur de celui-ci ne change pas si on y substitue aux concentrations les quantités contenues dans la solution. À condition de supposer que le volume de la solution ne change pas au cours de la réaction, quantités et concentrations sont en effet proportionnelles.

Si l'on appelle $n_0(A)$ la quantité initiale d'eau oxygénée, et ξ la quantité consommée à l'instant t, la relation ci-dessus devient donc :

$$\ln \frac{n_0(A)}{n_0(A) - 2\xi} = kt \qquad \text{(relation A)}$$

Faisons le bilan des quantités présentes dans le réacteur.

temps	H_2O_2	H_2O	O_2	V_{O_2}
$t = 0$	$n_0(A)$	0	0	0
t quelconque	$n_0 - 2\,\xi$	$2\,\xi$	ξ	V_t
t_∞	0	$n_0(A)$	$n_0(A)/2$	V_∞

Comment exprimer les quantité $n_0(A)$, ξ et $n_0(A) - 2\,\xi$ en fonction des volumes V_t et V_∞ ?

La loi du gaz parfait donne la réponse, puisque le dioxygène est le seul constituant gazeux du système en réaction :

$$\xi = V_t \frac{P}{RT} \qquad \text{d'où} \qquad 2\,\xi = \frac{2P}{RT} V_t$$

$$\frac{n_0(A)}{2} = V_\infty \frac{P}{RT} \qquad \text{d'où} \qquad n_0(A) = \frac{2P}{RT} V_\infty$$

et

$$n_0(A) - 2\,\xi = \frac{2P}{RT}(V_\infty - V_t)$$

La relation A ci-dessus peut alors s'écrire :

$$\ln \frac{V_\infty}{(V_\infty - V_t)} = \boldsymbol{kt} \qquad \text{ou} \qquad \boldsymbol{k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{(V_\infty - V_t)}} \qquad \text{(relation B)}$$

Le calcul de k effectué pour plusieurs couples de valeurs de t et V_t, donne toujours la même valeur (compte-tenu de la précision des données) : $\mathbf{3.10^{-2}\ min^{-1}}$. Cette constatation confirme que la loi de vitesse de la réaction est bien décrite par les relations A ou B et donc que son ordre est bien 1, avec la loi de vitesse :

$$-\frac{dc(H_2O_2)}{dt} = kc(H_2O_2)$$

Noter que la forme de la relation B, où les volumes interviennent dans un rapport, autorise l'utilisation des données brutes, sans nécessité de ramener les volumes aux conditions normales (ce qui serait impossible, ni la température ni la pression n'étant connues).

Le calcul du temps de demi-vie est facile :

$$t_{1/2} = 0{,}693/k = \mathbf{23\ min}.$$

Ce résultat peut être confirmé graphiquement, à partir de la courbe $V_{O_2} = f(t)$. La réaction totale correspond à un dégagement de 22 litres de dioxygène, de sorte que le temps de demi-vie est le temps nécessaire au dégagement de 11 litres. On trouve également 23 minutes, ce qui, indirectement, confirme aussi la valeur de k, et la méthode utilisée pour son calcul.

Exercice 19.8 Réaction du premier ordre : élimination d'un médicament

On a effectué une injection intraveineuse de médicament hypoglycémique (tolbutamide). Par des dosages effectués toutes les cinq heures sur des prélèvements sanguins, on a déterminé le pourcentage P de principe actif présent

dans le sang par rapport à la quantité initiale introduite. Les résultats des dosages sont reportés dans le tableau suivant.

t/h	5	10	15	20
P	61	37	23	14

a) Peut-on dire que la vitesse d'élimination du médicament est d'ordre 1 par rapport à celui-ci ?
b) Déterminer l'hémikrèse H, c'est-à-dire le temps au bout duquel 50 % du principe actif ont été éliminés.
c) Au bout du temps H, on effectue une nouvelle injection de la même dose du même médicament. Quel temps faudra-t-il encore pour éliminer 50 % de la teneur du sang en principe actif ?

Solution

a) Si la vitesse d'élimination du médicament est d'ordre 1 par rapport à celui-ci, on peut écrire : $v = k.c$.

où k est le coefficient de vitesse de la réaction.

c est la concentration du sang en médicament présente à l'instant t.

et v est la vitesse d'élimination du médicament définie selon $v = -dc/dt$.

L'intégration de la loi de vitesse permet d'écrire : $\ln [c_o/c] = k\,t$

où c_o est la concentration du sang en médicament, injecté au temps $t = 0$.

Soit $P = 100c/c_o$ le pourcentage de principe actif présent dans le sang au temps t par rapport à la quantité initiale introduite. La vérification de l'ordre un implique que le terme $(-\ln[P]/t)$ soit constant : ceci est réalisé à mieux que 1%.

La vitesse d'élimination du tolbutamide est d'ordre 1 par rapport à celui-ci et le coefficient de vitesse de cette réaction a pour valeur : $k = (0{,}0986 \pm 0{,}0008)\ h^{-1}$.

b) Pour une réaction d'ordre un par rapport au réactif, on démontre (cf § 22.2.4.a, 6° édition du cours de *Chimie Physique*) que : $t1/2 = \ln 2 / k$

On en déduit la valeur du temps de demi-vie – ou hémikrèse – : $H = 0{,}693/0{,}0986$ h ~ **7 h**

c) Le temps nécessaire pour éliminer 50 % de la teneur en principe actif ne dépend pas de la concentration, lorsqu'il s'agit d'une réaction d'ordre un. On aura donc : H' = H = **7 h**.

Exercice 19.9 Méthode d'isolement d'Ostwald : oxydation de l'éthanol par le chrome VI

On se propose de faire une étude cinétique de l'oxydation de l'éthanol par le chromate acide de potassium en milieu acide.
a) Écrire l'équation stœchiométrique de cette réaction. Quelle est la stœchiométrie de cette réaction ? S'agit-il d'une réaction simple ?
b) Montrer que, si on utilise l'acide et l'alcool en concentration suffisamment élevée, la loi de vitesse se simplifie et s'exprime en fonction de la seule concentration de chromate acide de potassium.

c) Pour suivre la réaction, on prélève, à différents instants, 10 cm^3 du mélange réactionnel auxquels on ajoute 4 cm^3 de solution aqueuse d'iodure de potassium. On dose le diiode formé par du thiosulfate de potassium. Exprimer la concentration du chromate acide de potassium en fonction du volume de thiosulfate de sodium versé.

Solution

L'éthanol CH_3CH_2OH peut être oxydé en acide acétique :

$$CH_3CH_2OH + H_2O = CH_3COOH + 4H^+ + 4\,e^-$$

Le chromate acide de potassium, en présence d'acide chlorhydrique, est réduit en Cr^{3+} :

$$HCrO_4^- + 7\,H^+ + 3\,e^- = Cr^{3+} + 4\,H_2O$$

Au total, la réaction d'oxydo-réduction s'écrit :

$$(1)\quad \mathbf{4\,HCrO_4^- + 16\,H^+ + 3\,CH_3CH_2OH = 4\,Cr^{3+} + 13\,H_2O + 3\,CH_3COOH}$$

La stœchiométrie de la réaction (1) est élevée (= 23). Cette réaction se produit nécessairement en plusieurs étapes : **c'est une réaction complexe**.

b) Si on admet qu'au début de la réaction, la loi de vitesse peut s'écrire simplement en fonction des réactifs selon : $v = k\,c^{\alpha}(K\,HCrO_4^-)\,c^{\beta}(HCl)\,c^{\gamma}(CH_3CH_2OH)$, l'utilisation de concentrations élevées d'éthanol et d'acide provoque une dégénerescence de l'ordre par rapport à ces deux réactifs. Dans ces conditions, la loi de vitesse se simplifie : $v = \mathbf{k_{obs}\,c^{\alpha}(K\,HCrO_4^-)}$ où $k_{obs} = k\,c_o^{\beta}(HCl)\,c_o^{\gamma}(CH_3CH_2OH)$

Par ailleurs, $v = -r(HCrO_4^-)/4$. Il vient : $-r(HCrO_4^-) = 4\,k_{obs}\,c^{\alpha}(K\,HCrO_4^-)$

La loi de vitesse ne dépend plus que d'une seule concentration : **c'est la méthode d'isolement d'Ostwald**.

c) Lorsqu'on ajoute de l'iodure de potassium au chromate acide de potassium prélevé, les ions iodure sont oxydés (la 1/2 réaction s'écrit : $I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$). Au total, il se produit la réaction d'oxydo-réduction suivante :

$$(2)\quad 2\,HCrO_4^- + 6\,I^- + 14\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + 3\,I_2 + 8\,H_2O$$

Le chromate acide de potassium est consommé dans deux réactions compétitives dont l'une (2) est plus rapide que l'autre (1) et on peut écrire : $-r(HCrO_4^-) = 4\,v_1 + 2\,v_2 \sim 2\,v_2$

On peut donc considérer que tout le chromate acide est rapidement transformé dans la réaction (2). Soit $c(HCrO_4^-)$ la concentration qu'on souhaite doser dans 10 cm^3 de mélange réactionnel.

La quantité $n(HCrO_4^-) = 10^{-2}\,(HCrO_4^-)$ transformée par la réaction(2) est telle que :

$$n_{\infty}(HCrO_4^-) = 0 = 10^{-2}\,(HCrO_4^-) - 2\,\xi_{2,\infty}$$

La quantité de diiode formée est : $\Delta_r n_o(I_2) = 3\xi_{2,\infty} = 3/2\;10^{-2}\,c(HCrO_4^-)$

Le diiode est alors dosé par du thiosulfate de sodium ; la réaction de dosage s'écrit :

$$(3)\quad I_2 + S_2O_3^{2-} = 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

À la fin, il ne reste pratiquement plus de diiode : $n_{\infty}(I_2) = 0 = 3/2\;10^{-2}\,c(HCrO_4^-) - \xi_{3,\infty}$

Soit $V(S_2O_3^{2-})$ le volume de solution (exprimé en cm^3) contenant du thiosulfate à la concentration $c(S_2O_3^{2-})$ nécessaire pour doser le diiode. La quantité de thiosulfate consommée est telle que :

$$-\Delta r\,n_{\infty}(S_2O_3^{2-}) = 10^{-2}\,V(S_2O_3^{2-})\,c(S_2O_3^{2-}) = 2\,\xi_{3,}$$

Il vient : $\mathbf{c(HCrO_4^-) = V(S_2O_3^{2})\,c(S_2O_3^{2})/30\ cm^3}$

Exercice 19.10 Vitesse de réaction d'ordre 2 et d'ordre 1 par dégénérescence

La réaction $CH_3Br + HO^- = CH_3OH + Br^-$ a une loi de vitesse de la forme $v = kc(CH_3Br)c(HO^-)$ et son coefficient de vitesse, à 298 K vaut $2{,}8.10^{-4}$ L.mol^{-1} s^{-1}. Quelle est sa vitesse initiale et quelle proportion de CH_3Br a-t-elle été consommée après 1 heure de réaction, dans chacun des cas suivants :

a) $c_0(CH_3Br) = c_0(HO^-) = 8.10^{-2}$ mol.L^{-1}

b) $c_0(CH_3Br) = c_0(HO^-) = 2$ mol.L^{-1}

c) $c_0(CH_3Br) = 8.10^{-2}$ mol.L^{-1} ; $c_0(HO^-) = 2$ mol.L^{-1}

Solution

La réaction a un ordre global à 2, et son ordre partiel par rapport à chacun des réactifs est 1 ; elle peut être une réaction simple, bimoléculaire.

Dans les cas a) et b) les concentrations initiales des deux réactifs sont égales et il est donc possible d'appliquer les relations simples correspondant à cette situation particulière [*Cours 22.2.4.b*]. Par contre, ces relations ne sont pas applicables au cas c), mais une autre simplification pourra être faite.

a)

• *Vitesse initiale*

$$v_0 = kc(A)c(B) = 2{,}8.10^{-4}\ \text{L.mol}^{-1}\text{s}^{-1} \times (8.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1})^2 = \mathbf{1{,}8.10^{-6}\ mol.L^{-1}s^{-1}}.$$

• *Proportion de* CH_3Br *transformée pendant la première heure*

La relation $1/c(A) = 1/c_0(A) + kt$ conduit à $c(A) = 7{,}4.10^{-2}$ mol.L^{-1}. La proportion de A non encore transformé est $c(A)/c_0(A) = 0{,}92$ (92 %), et par conséquent la proportion transformée est **8 %**.

b) On trouve par la même méthode de calcul : $v_0 = \mathbf{1{,}1.10^{-3}\ mol.L^{-1}s^{-1}}$ et une proportion de CH_3Br consommée égale à **66 %**.

c) La concentration de HO^- est 25 fois plus grande que celle de CH_3Br de sorte qu'au maximum, pour une réaction totale, il ne sera consommé que 1/25 de la quantité initiale de HO^-. Si on fait l'approximation de considérer que la concentration en HO^- demeure constante au cours de la réaction, l'ordre de celle-ci dégénère et devient 1 :

$$v = kc(A)c(B) \quad \text{devient} \quad v = k'c(A)$$

avec $$k' = kc_0(B) = 2{,}8.10^{-4}\ \text{L.mol}^{-1}\text{s}^{-1} \times 2\ \text{mol.L}^{-1} = 5{,}6.10^{-4}\ \text{s}^{-1}$$

Dans cette situation, les calculs de v_0 et de la proportion de CH_3Br consommée en une heure doivent être basés sur les relations caractéristiques de l'ordre 1.

La loi de vitesse ci-dessus donne $v_0 = 5{,}6.10^{-4}\ \text{s}^{-1} \times 8.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1} = \mathbf{4{,}5.10^{-5}\ mol.L^{-1}s^{-1}}$.

La relation $\ln (c(A)/c_0(A)) = -kt$ conduit à $c(A)/c_0(A) = 0{,}13$ (13 %) ce qui signifie que la fraction transformée est **87 %**.

Exercice 19.11 Intégration d'une loi de vitesse d'ordre 2 (méthode graphique)

L'acétate d'éthyle $CH_3CO_2CH_2CH_3$ (un ester) réagit en solution avec la soude (réaction de saponification) ; l'équation stœchiométrique de la réaction s'écrit :

$$CH_3CO_2CH_2CH_3 + NaOH = CH_3CO_2Na + CH_3CH_2OH$$

Pour étudier la loi de vitesse de cette réaction, on la réalise à 25 °C, avec des concentrations initiales égales des deux réactifs : 1.10^{-1} mol.L^{-1}, et on suit sa progression en dosant à divers moments la soude restante. Ces dosages sont effectués avec de l'acide chlorhydrique M/100 (1.10^{-2} mol.L^{-1}), sur des échantillons de 20 mL prélevés dans le mélange réactionnel. Les volumes de HCl nécessaires sont les suivants :

temps *t*/min	10	20	30	40	60	120
volume HCl/mL	57,2	33,4	23,6	18,2	12,5	6,5

a) Quel est l'ordre global de la réaction ? Peut-on déduire de ce résultat les ordres partiels par rapport aux deux réactifs ?

b) Quelle est la valeur de son coefficient de vitesse ? Quelle est celle de sa vitesse initiale ?

c) Combien de temps faudra-t-il pour que l'ester soit saponifié à 90 % ?

d) L'énergie d'activation de la réaction valant 60 kJ.mol^{-1}, en combien de temps le même résultat serait-il atteint à 50 °C ?

Solution

Le problème posé a une base expérimentale : le suivi au cours du temps de l'épuisement progressif de l'un des réactifs, mais on ne dispose pas des données directes à ce sujet. Les indications relatives aux dosages successifs de la soude doivent permettre d'établir ces données (elles ne peuvent d'ailleurs servir qu'à cela…), et il faut donc commencer par établir un autre tableau donnant les concentrations restantes en ester lors de chacun des prélèvements. Une fois ce nouveau tableau établi, nous nous trouverons devant un problème de cinétique tout à fait classique.

■ *Sur quelle réaction le dosage est-il fondé ? Comment calculer la concentration de l'ester dans le mélange réactionnel en fonction du volume de HCl utilisé ?*

La soude et l'acide chlorhydrique réagissent mole à mole :

$$HCl + NaOH = H_2O + NaCl.$$

Les quantités de HCl utilisées sont donc égales aux quantités de soude contenues dans les prélèvements de 20 mL. On en déduit ensuite facilement les concentrations molaires en soude dans le mélange réactionnel.

Exemple : Pour un prélèvement effectué à t = 10 min, on utilise 57,2 mL de solution acide M/100, soit $5{,}7.10^{-1}$ mol de HCl. À cet instant la concentration restante de la soude est donc :

$5{,}72.10^{-4}$ mol / 20 × 10^{-3} L = $2{,}8.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

Mais la quantité restante de soude est à chaque instant égale à la quantité restante d'ester, puisque les concentrations initiales des deux réactifs étaient égales, et que la réaction consomme autant de l'un que de l'autre.

Sur ces bases, on peut établir le tableau suivant :

temps/min	10	20	30	40	60	120
c(ester)/mol.L^{-1}	2,8.10^{-2}	1,7.10^{-2}	1,2.10^{-2}	9,1.10^{-3}	6,2.10^{-3}	3,2.10^{-3}

Ces données sont directement significatives, et vous pouvez maintenant aborder le fond du problème.

a) Vous disposez uniquement de données concernant la variation de la concentration en ester (dans la suite désignée par c(A)) en fonction du temps. La forme de la fonction c(A) = $f(t)$ permet de caractériser l'ordre de la réaction.

Rappel : si l'ordre global est 1, c(A) = $f(t)$ est une exponentielle et ln [c(A)] = $f(t)$ est une droite. Si l'ordre global est 2, c'est 1/c(A) = $f(t)$ qui est une droite. Il faut donc traduire graphiquement les données de ces diverses façons, en cherchant à obtenir une droite, qui est le graphe le plus aisément reconnaissable.

C'est le graphe 1/c(A) qui est une droite (le premier point correspond à c_0(A) = 1.10^{-1} mol.L^{-1}. La réaction est donc **d'ordre global 2**, et sa loi de vitesse peut *a priori* être soit v = ***k*c²(ester)** soit v = ***k*c(ester)c(soude)**.

L'hypothèse d'une étape cinétiquement déterminante bimoléculaire par rapport à l'ester et ne faisant pas intervenir la soude n'est pas très vraisemblable, et la seule conclusion raisonnable est que la réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs.

■ *Comment pourrait-on le vérifier ?*

On pourrait observer comment varie la vitesse de la réaction lorsqu'on fait varier successivement la concentration de chaque réactif, en maintenant constante celle de l'autre. On constaterait alors qu'elle est directement proportionnelle à chacune de ces deux concentrations, et que les deux ordres partiels sont donc égaux à 1.

b) Les données disponibles permettent d'envisager deux manières de déterminer la valeur du coefficient de vitesse k.

- Le coefficient de vitesse d'une réaction d'ordre 2 est égale à la pente de la droite 1/c(A) = $f(t)$. Cette pente peut soit être déterminée directement sur le graphe déjà tracé, soit calculée à partir des données du tableau, en calculant deux valeurs de 1/c(A) pour deux valeurs de t, et en divisant leur différence par l'intervalle de temps qui les sépare. On trouve k = **2,5 L.mol^{-1}min^{-1}**.
- La relation spécifique de l'ordre 2, 1/c(A) = 1/c_0(A) + kt, permet d'autre part de calculer k. Ce calcul peut être fait pour plusieurs valeurs de c(A) et de t, et le fait de trouver toujours la même valeur (aux approximations près) est à considérer comme une preuve que l'ordre de la réaction est 2. On trouve bien entendu aussi 2,5 L.mol^{-1}min^{-1}.

La vitesse initiale est v_0 = 2,5 mol^{-1}min^{-1} × (1.10^{-1} mol.L^{-1})^2 = **2,5.10^{-2} mol.L^{-1}min^{-1}**.

c) Le temps nécessaire pour que 90 % de l'ester soit saponifié se calcule sans difficulté en utilisant la relation 1/c(A) = 1/c_0(A) + kt. On connaît c_0(A), et k, et, si la réaction est réalisée à 90 %, c(A) = c_0(A)/10. Le temps nécessaire est de **36 min**.

d) L'élévation de la température augmente la vitesse des réactions en modifiant leur coefficient de vitesse *k*. Le facteur par lequel ce coefficient est multiplié est aussi le facteur par lequel le temps nécessaire à obtenir un certain résultat est divisé (*k* et *t* sont inversement proportionnels). Quelle est la relation à utiliser ?

La dépendance de *k* vis-à-vis de la température, liée à la valeur de l'énergie d'activation E_a, est donnée par la relation :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

qui découle de la loi d'Arrhenius. Si l'on affecte l'indice 1 à la réaction effectuée à 25 °C (298 K) et l'indice 2 à la réaction effectuée à 50 °C (323 K), on trouve :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = 1{,}87 \quad \text{d'où} \quad \frac{k_2}{k_1} = 6{,}5\,.$$

À 50 °C, le temps nécessaire pour saponifier 90 % de l'ester est 6,5 fois plus court qu'à 25 °C ; il vaut donc 36 min : 6,5 = **5,5 min**.

Exercice 19.12 Loi du doublement, loi d'Arrhénius

La loi du doublement de Harcourt et Esson, indiquant que la vitesse d'une réaction double lorsqu'on augmente la température de réaction de 10 K, est valable au voisinage de 400 K pour des réactions ayant une énergie d'activation de 94 kJ/mol.
À quelle température cette loi peut-elle s'appliquer pour des réactions ayant une énergie d'activation de 250 kJ/mol ?

Solution

Lorsqu'une réaction est effectuée à deux températures différentes – les autres conditions expérimentales restant strictement identiques – le rapport des vitesses de réaction est égal au rapport des coefficients de vitesse : $v_2/v_1 = k_2/k_1$ où les vitesses v_2 et v_1 et les coefficients de vitesse k_2 et k_1 correspondent respectivement aux températures T_2 et T_1.
La loi du doublement permet de prévoir un rapport des vitesses r (= v_2/v_1) égal à 2 lorsque $T_2 - T_1$ est égal à 10 K. La loi d'Arrhenius permet de calculer cette variation en fonction de l'énergie d'activation de la réaction : $T_2T_1/(T_2 - T_1) = (E/R)\ln r$.
Pour E = 250 kJ/mol, $T_2 - T_1 \sim T_2^2 = 250.10^3$ J.mol^{-1}.10 K^2 / (8,314 J K^{-1} mol^{-1}).(ln 2)
Soit $T_2 \sim$ **659 K** ou θ = **386 °C**.

Exercice 19.13 Variation de la durée d'une réaction avec l'altitude

Si on admet qu'à Bruxelles, à Marseille, à Montréal, à Paris ou à Tunis, il faut trois minutes pour faire cuire un œuf à la coque, quel est le temps de cuisson nécessaire, à 1 800 m d'altitude où la température d'ébullition de l'eau peut être estimée à 93,4 °C ?
On admettra que l'énergie d'activation de la réaction de cuisson de l'œuf (assimilable à la coagulation de l'albumine) est de 120 kJ/mol.

Solution

La cuisson de l'albumine de l'œuf se fait avec une vitesse v qui dépend de la température par l'intermédiaire du coefficient de vitesse k :

$$v = k\,f(c) = -\,dc/dt$$

où c est la concentration de l'albumine. La durée de la cuisson t sera telle que :

$$k\,t = -\int_{co}^{c\infty} dc/f(c)$$

Si la fonction $= -\int_{co}^{c\infty} dc/f(c)$ est la même aux deux températures envisagées,

on doit avoir : $k_1 t_1 = k_2\,t_2$ ou $t_2/t_1 = k_1/k_2$

où t_1 est la durée de cuisson à 100 °C avec le coefficient de vitesse k_1,

et t_2 est la durée de cuisson à 93,4 °C avec le coefficient de vitesse k_2 .

La loi d'Arrhenius permet d'écrire la variation du coefficient de vitesse avec la température T :

$$k = A \exp(-E/RT) \text{ soit : } \ln[k] = \ln[A] - E/RT$$

où E est l'énergie d'activation de la réaction considérée.

Si on admet que le facteur préexponentiel A ne varie pas avec la température :

$$\ln[k_1/k_2] = \ln[t_2/t_1] = E(T_1 - T_2)/RT_1T_2$$

$\ln[t_2/t_1] = [(120\,000 \text{ J/mol}).(373{,}15 \text{ K} - 366{,}55 \text{ K})] / (8{,}314 \text{ J/K.mol}).(366{,}15 \text{ K}).(373{,}15 \text{ K})$

On en déduit : $t_2/t_1 = 2$ et $\mathbf{t_2 = 6}$ **min**.

À 1 800 m d'altitude, pour la cuisson des œufs, il faut doubler le temps qui est nécessaire au niveau de la mer.

Exercice 19.14 Température et durée de réaction

La notice d'utilisation d'une colle à durcisseur (colle à deux composants entre lesquels a lieu une réaction) indique les temps de durcissement suivants : 24 h à 20 °C et 4 h à 40 °C.

Quel temps de durcissement peut-on prévoir à 60 °C ? à 10 °C ?

Solution

Le calcul de l'effet d'un changement de température sur la vitesse d'une réaction nécessite la connaissance de son énergie d'activation. Les données concernant l'utilisation à 20 °C et 40 °C permettent de la déterminer, puis de la ré-utiliser pour calculer les vitesses aux autres températures.

Les temps de réaction sont inversement proportionnels aux coefficients de vitesse (toutes choses égales par ailleurs, en particulier les concentrations).

• *Calcul de l'énergie d'activation* :

Indice 1 : réaction à 20 °C (293 K) ; indice 2 : réaction à 40 °C (313 K).

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2} \quad \text{d'où} \quad E_a = R\,\frac{T_1T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{k_2}{k_1} \quad \text{avec} \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2}$$

$$E_a = 8{,}314\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\,\frac{293\ \text{K}\cdot 313\ \text{K}}{313\ \text{K} - 293\ \text{K}}\ln\frac{24}{4} = 68\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

- *Utilisation à 60 °C* (indice 3) :

$$\ln \frac{k_3}{k_1} = \frac{E_a}{R} \frac{T_3 - T_1}{T_1 T_3} = \frac{6{,}8.10^4 \text{ kJ.mol}^{-1}}{8{,}314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \frac{333 \text{ K} - 293 \text{ K}}{293 \text{ K} \cdot 333 \text{ K}} = 3{,}3$$

$$\frac{k_3}{k_1} = \frac{t_1}{t_3} = 27 \qquad t_3 = t_1 / 27 = 0{,}9 \text{ h} = \mathbf{54\ min.}$$

- *Utilisation à 10 °C* : un calcul analogue conduit à un **temps de durcissement de 65 h**, ou **2 jours et 17 h** (on comprend pourquoi la notice d'utilisation de cette colle déconseille son usage à une température inférieure à 20 °C…).

Exercice 19.15 Température et vitesse de réaction

Si une réaction responsable de l'altération d'une denrée alimentaire a une énergie d'activation de 80 kJ.mol^{-1}, par quel facteur est-elle ralentie dans un réfrigérateur à 5 °C, et dans un congélateur à – 18 °C, par rapport à la température de 25 °C ?

Solution

Le mode de calcul déjà employé dans l'exercice précédent, après la détermination de l'énergie d'activation, donne ici les résultats suivants :

- à 5 °C : **vitesse de réaction divisée par 10** (par exemple conservation assurée pendant dix jours au lieu d'un) ;
- à – 18 °C : **vitesse de réaction divisée par 230**.

Exercice 19.16 Combustion

Réfléchissons encore à certains aspects familiers des combustions.
Comment peut-on expliquer les faits suivants ?

- ➤ Si on souffle sur le feu de bois, on rend la combustion plus vive ; c'est un moyen de faire démarrer un feu, mais c'est aussi de cette façon que le vent attise les feux de forêt.
- ➤ Si on souffle sur une allumette, on l'éteint.
- ➤ Si on souffle brutalement sur un puits de pétrole en feu, par le moyen d'une explosion provoquée à proximité, on l'éteint également.

Solution

L'explication repose sur des bases très classiques : la vitesse d'une réaction augmente si la température augmente et diminue si la température diminue. D'autre part elle augmente si la concentration (ou, en phase gazeuse, la pression partielle) des réactifs augmente. Comment peut-on interpréter en ces termes les situations évoquées ?

Lorsque du bois brûle dans l'air, la consommation du dioxygène fait diminuer sa concentration (ou sa pression partielle) dans le voisinage immédiat de la zone de combustion, où tend au contraire à augmenter la pression partielle de CO_2. La combustion se poursuit néanmoins parce que l'agitation moléculaire dans l'air produit un certain brassage, fait diffuser CO_2 et ramène de l'oxygène (en outre, les gaz chauds de la combustion montent et il en résulte un appel d'air frais ; c'est le phénomène du tirage).

Quand on souffle de l'air sur le feu, on accélère la dispersion de CO_2 et on apporte du dioxygène. La réaction est donc accélérée (elle l'est bien davantage si on souffle du dioxygène pur).

Il reste à savoir pourquoi, en soufflant très fort, on peut au contraire éteindre le feu.

C'est la température qui est en cause : l'air qu'on souffle est à la température ambiante, et refroidit les réactifs. Une allumette est petite par rapport au volume d'air soufflé ; elle se refroidit immédiatement et la réaction s'arrête (car elle ne peut avoir lieu à température ordinaire). Mais vous avez certainement observé que si l'on souffle doucement sur l'allumette éteinte présentant encore un point rouge, on le fait rougeoyer davantage, car on apporte du dioxygène sans trop refroidir.

Souffler sur une bûche ne la refroidit pas significativement et l'apport de dioxygène active la combustion. Par contre le souffle puissant d'une explosion peut produire sur un feu de pétrole un refroidissement brusque capable d'arrêter la combustion.

Exercice 19.17 Explosions

Nous sommes habitués au fait qu'une étincelle (cause minime) peut déclencher une explosion : coup de grisou dans les mines, explosion de gaz dans les maisons, allumage du mélange air/carburant dans un cylindre de moteur, etc. Le détonateur placé dans un explosif, ou un choc sur un mélange de chlorate de potassium et de soufre produisent le même effet.

Comment peut-on analyser de façon précise ces phénomènes ?

Solution

Ce qui se passe après l'amorçage montre que la réaction en cause est non seulement possible mais très rapide, et libère en très peu de temps une grande énergie. La question posée peut donc se préciser ainsi :

- *Pourquoi, en l'absence de cause déclenchante, une réaction qui ne demande qu'à se produire ne se produit-elle pas ?*
- *Quel est le rôle exact de l'étincelle ou du choc ? Pourquoi une si petite cause libère-t-elle un effet aussi considérable, et permet-elle une réaction totale, consommant la totalité des réactifs en présence ?*

Ces réactions ont à la fois une grande énergie de réaction et une grande énergie d'activation. Elles sont potentiellement très exothermiques, mais leur énergie d'activation est trop grande pour que, à la température ordinaire, les collisions entre les réactifs soient efficaces. L'étincelle, ou le choc, produisent localement, en un point du mélange des réactifs, un échauffement qui

rend efficaces une certaine proportion des collisions. Mais comment cet amorçage en un point peut-il s'étendre, et très vite, à la totalité de la masse (ou du volume) des réactifs ? D'où provient l'énergie d'activation pour les molécules qui réagissent ensuite ?

Prenons un exemple : l'explosion d'un mélange de méthane (gaz naturel, grisou) et de dioxygène (ou simplement d'air : les premières molécules de produits (CO_2, H_2O) sont portées à haute température, ce qui signifie qu'elles ont une grande énergie cinétique. Dans les chocs avec des molécules voisines de méthane ou de dioxygène, elles leur en communiquent une partie, suffisante pour qu'elles deviennent aptes à réagir à leur tour. Et ainsi de suite de proche en proche, le front de la réaction se propageant très vite (à une vitesse de l'ordre du kilomètre par seconde) dans le mélange gazeux. Les choses se passent un peu comme dans une rangée de dominos sur leur tranche qu'on fait tous tomber en donnant seulement au premier une petite impulsion qui se transmet aux autres.

Exercice 19.18 Énergie d'activation – Catalyse

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

A. L'énergie d'activation est d'autant plus faible que la température est plus élevée ; c'est la raison pour laquelle une élévation de température accélère les réactions.

B. De deux réactions ayant des énergies d'activation différentes, celle qui a la plus faible est toujours la plus rapide.

C. De deux réactions ayant des énergies d'activation différentes, celle qui a la plus faible voit sa vitesse plus faiblement diminuée par un abaissement donné de température.

D. Si une réaction est exothermique, rien n'empêcherait qu'elle ait lieu à la température de 0 K.

E. Pour qu'un catalyseur accélère une réaction comportant plusieurs étapes, il doit en accélérer toutes les étapes.

Solution

A. Faux. La valeur de l'énergie d'activation est caractéristique d'une réaction, et elle n'a aucun rapport avec la température. Si vous avez pensé que cette proposition est vraie, c'est probablement parce qu'une énergie d'activation faible et une température élevée sont deux raisons pour qu'une réaction soit rapide, mais elles sont indépendantes.

B. Faux. Une énergie d'activation plus faible prédispose une réaction a être plus rapide qu'une autre, mais d'autres facteurs interviennent dans la détermination de la vitesse des réactions (température, concentration des réactifs, etc.). La prise en compte de la seule énergie d'activation ne permet pas une prévision.

C. Vrai. Le coefficient de vitesse k et l'énergie d'activation E_a sont liés par la loi d'Arrhénius, $k = A.e^{-Ea\backslash RT}$, qui montre que k (donc la vitesse de la réaction) varie d'autant plus vite (dans un sens ou dans l'autre) que E_a est plus grande (ou d'autant moins vite qu'elle est plus faible).

D. Faux. L'exothermicité (c'est-à-dire la capacité de produire de la chaleur) ne se manifeste que dans la mesure où la réaction a effectivement commencé. La question est donc en fait : la vitesse initiale d'une réaction (exothermique ou non) peut-elle être non-nulle à 0 K ? Deux repères :

- une réaction nécessite une collision entre les molécules des réactifs, avec un minimum d'énergie cinétique ;

- selon la loi d'Arrhénuis (*cf.* C), que vaut k si $T = 0$?

E. Faux. La vitesse d'une réaction complexe (en deux ou plusieurs étapes) est déterminée par celle de l'une de ses étapes (étapes « cinétiquement déterminante ») ; il est inutile d'accélérer les autres…

Exercice 19.19 Catalyse

Si la présence d'un catalyseur permet de réduire de 50 kJ.mol^{-1} à 35 kJ.mol^{-1} l'énergie d'activation d'une transformation, réalisée à 500 °C,

a) par quel facteur sa vitesse se trouve-t-elle multipliée ? (on suppose que tous les autres facteurs de la vitesse de réaction restent inchangés) ;

b) à quelle température la réaction catalysée s'effectuerait-elle à la même vitesse que la réaction non catalysée à 500 °C ?

Quel intérêt peut-on trouver à opérer avec le catalyseur ?

Solution

a) La valeur de l'énergie d'activation, comme la température, intervient sur la vitesse par l'intermédiaire du coefficient de vitesse k, liée à ces deux paramètres par la loi d'Arrhénius ; $k = A.e^{-Ea/RT}$.

Si k_1 et E_1 concernent la réaction non catalysée, k_2, et E_2 la réaction catalysée, on peut écrire :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_1 - E_2}{RT} = \frac{(5 - 3{,}5)\ 10^4\ \text{J.mol}^{-1}}{8{,}314\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \times 773\ \text{K}} = 2{,}3$$

d'où $k_2/k_1 = \mathbf{10{,}3}$ et $k_2 = 10{,}3\ k_1$

b) On cherche la température à laquelle k_2 aura la même valeur que k_1 à 500 °C (ou 773 K).

Cela revient à chercher la température T_2 pour laquelle $k_2/k_1 = 1$ (et, par suite, $\ln k_2/k_1 = 0$) :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_1}{RT_1} - \frac{E_2}{RT_2} = 0 \qquad \text{d'où} \qquad \frac{E_1}{RT_1} = \frac{E_2}{RT_2} \qquad \text{et} \qquad T_2 = T_1 \frac{E_2}{E_1}$$

$$T_2 = 773\ \text{K}\ (3{,}5.10^4 / 5{,}0.10^4) = \mathbf{541\ K\ (268\ °C)}$$

Pouvoir abaisser la température, sans perdre sur la vitesse, grâce à une catalyse, présente un double intérêt :

- réaliser des économies d'énergie (cas des réactions industrielles surtout) ;
- éviter, ou minimiser, d'éventuelles réactions secondaires ou parasites qui obligent à séparer le produit attendu d'autres produits non désirés.

Exercice 19.20 Activité radioactive

La désintégration d'un nucléide radioactif est une transformation qui obéit à une vitesse d'ordre 1, et qui est souvent prise comme exemple dans une étude cinétique.

a) Quelle est l'activité exprimée en curies, d'une source radioactive constituée par 500 mg de strontium–90 ?

b) Quelle fraction de cette activité subsiste-t-il un an plus tard ?

c) Au bout de combien de temps cette activité est-elle réduite de 10 % ?

(les données nécessaires se trouvent dans l'Annexe O)

Solution

■ *Comment se définit l'activité d'un échantillon de matière radioactif ? De quels facteurs dépend-t-elle ?*

L'activité d'un échantillon radioactif se définit comme le nombre des désintégrations qui se produisent dans la masse totale de cet échantillon, pendant l'unité de temps choisie (l'activité spécifique est le nombre de désintégrations par unité de temps et par gramme d'échantillon).

Elle dépend :

- du nombre d'atomes N du nucléide radioactif dans l'échantillon ;
- de la vitesse avec laquelle se produit la transformation radioactive, différente pour chaque nucléide radioactif. Ces différences de vitesse se traduisent dans les différences entre les périodes radioactives *T* qui caractérisent chacun de ces éléments (Annexe O).

■ *Comment ces deux paramètres, N et T, s'associent-ils pour déterminer la valeur de l'activité A d'un échantillon radioactif ?*

a) Le nombre de désintégrations par unité de temps n'est autre que la vitesse de la réaction. Puisque son ordre est 1 :

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

λ étant la constante de désintégration, équivalent dans ce cas particulier du coefficient de vitesse *k* des réactions chimiques.

λ est lié à la période *T* (équivalent du temps de demi-vie des réactifs) par la relation $T = 0{,}693/\lambda$.

N se calcule sans difficulté à partir de la masse *m* de l'échantillon :

$$N = \frac{m}{M} \times N_A$$

m = masse en g.

M = masse molaire atomique du nucléide en $g.mol^{-1}$.

N_A = constante d'Avogadro = $6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}.

L'unité de temps utilisée pour définir *T* et A est évidemment la même, mais on peut ultérieurement convertir la valeur de A pour l'exprimer avec une autre unité de temps.

Pour 500 mg (0,5 g) de strontium–90, dont la période *T* = 28 ans.

$$\lambda = 0{,}693 / 28 \text{ ans} = 2{,}47.10^{-2} \text{ an}^{-1}$$

$N = (0{,}5 \text{ g} / 90 \text{ g.mol}^{-1}) \times 6{,}02.10^{23} \text{ mol}^{-1} = 3{,}34.10^{21}$

$$A = \lambda N = 8{,}26.10^{19} \text{ désintégrations par an.}$$

Par définition, 1 Ci (curie) = $3{,}7.10^{10}$ désintégrations par seconde (dps). Pour exprimer l'activité de la source en curies, il faut donc d'abord l'exprimer en dps :

$$1 \text{ an} = 60 \text{ s.min}^{-1} \times 60 \text{ min.h}^{-1} \times 24 \text{ h} \times \text{d}^{-1} \times 365 \text{ d} = 3{,}15.10^{7} \text{ s}$$

donc $A = 2{,}62.10^{12}$ dps ≈ **71 Ci**.

b)

■ *A étant défini comme le produit λN, quel est celui de ces deux facteurs qui varie (diminue) au cours du temps ?*

Ce ne peut évidemment être que N : plus la désintégration progresse, plus le nombre d'atomes de strontium diminue : l'échantillon de Sr pur se transforme progressivement en un mélange de

Sr et de son produit de désintégration, l'yttrium–90 puisqu'il est émetteur–β (règles de Fajans et Soddy).

On se trouve donc devant un problème de cinétique classique : la valeur initiale N_0 de N, ainsi que le coefficient de vitesse (ici la constante de désintégration), étant connues, quelle est la valeur de N à un moment donné ?

$$\ln [N] = \ln [N_0] - \lambda t$$

$$\ln [N] = \ln (3{,}34.10^{21}) - 2{,}47.10^{-2}\ \text{an}^{-1}\ t$$

Si $t = 1$ an $\qquad \ln [N] = 49{,}5 \quad$ et $\quad N = 3{,}26.10^{21}$

L'activité étant proportionnelle à N :

$$\frac{A}{A_0} = \frac{N}{N_0} \quad \text{d'où} \quad A = \frac{N}{N_0} A_0 = \frac{3{,}26.10^{21}}{3{,}34.10^{21}} \times 2{,}62.10^{12} = 2{,}56.10^{12}\ \text{dps} \approx \mathbf{69\ Ci.}$$

c) C'est le problème réciproque : on connaît N et N_0 (ou du moins la valeur du rapport N/N_0), et il faut déterminer t :

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

Si $N = 0{,}9\ N_0 \qquad \ln 0{,}9 = -\ 2{,}47.10^{-2}\ \text{an}^{-1}\ t$

d'où $\qquad t = 0{,}105 / 2{,}47.10^{-2}\ \text{an}^{-1} =$ **4,26 ans (4 ans et 95 jours)**.

Exercice 19.21 Décroissance radioactive

Le radium–226 est un émetteur–α et se désintègre en radon–222, qui est un gaz et qui est lui-même radioactif par émission α.

On observe que la quantité de radon formée à partir d'une quantité donnée de radium, après avoir d'abord augmenté, se fixe à une valeur qui ne varie plus, alors même que la totalité du radium est loin de s'être désintégrée.

a) Compte tenu des valeurs des périodes de ces deux nucléides, 1 590 ans pour le radium et 3,8 jours pour le radon, dans cet état stationnaire y a-t-il *a priori* plus de radium que de radon ou l'inverse ?

b) Quelle est la masse de radon qui se forme ainsi à partir de 1 g de radium ?

Solution

a) Si, après un certain temps de désintégration du radium, la quantité de radon ne varie plus, cela indique qu'il y a alors égalité entre la vitesse de formation du radon (qui est aussi la vitesse de désintégration du radium) et la vitesse de désintégration du radon lui-même.

Or la vitesse de disparition d'un nucléide dN/dt dépend à la fois de la vitesse propre de la désintégration et du nombre d'atomes de ce nucléide, puisque $dN/dt = -\lambda N$ [*Ex. 19.20*].

La période du radon est beaucoup plus courte que celle du radium, ce qui indique que sa désintégration est intrinsèquement beaucoup plus rapide. L'égalité des deux vitesse de désintégration n'est donc possible que si la quantité de radon est beaucoup plus faible que celle de radium.

b) Le calcul est simple si, en raison de la conclusion précédente, on fait l'approximation de considérer qu'à l'équilibre la quantité de radium est encore pratiquement la même qu'au début ; la suite montrera que cette approximation est légitime.

Appelons N_1, λ_1 et T_1, le nombre d'atomes, la constante de désintégration et la période du radium, et N_2, λ_2 et T_2 les mêmes grandeurs pour le radon. Les vitesses de décomposition du radium (ou de formation du radon) et de décomposition du radon sont respectivement

$$-\frac{dN_1}{dt} = \lambda_1 N_1 \qquad \text{et} \qquad -\frac{dN_2}{dt} = \lambda_2 N_2$$

La stationnarité de la quantité de radon se traduit en écrivant que le radon est formé et décomposé à la même vitesse :

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2.$$

D'autre part, $\lambda_1 = 0{,}693/T_1$ et $\lambda_2 = 0{,}693/T_2$ et par suite :

$$N_2 = N_1 \frac{T_2}{T_1}$$

$$N_1 = (1 \text{ g} / 226 \text{ g.mol}^{-1}) \times 6{,}02.10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2{,}66.10^{21} \text{ (atomes)}.$$

Les deux périodes T doivent être exprimées dans la même unité, par exemple le jour, de sorte que :

$$T_1 = 1\,590 \text{ a} \times 365 \text{ d}^{(1)}/\text{a} = 5{,}80.10^5 \text{ d et } T_2 = 3{,}8 \text{ d}.$$

On trouve alors $N_2 = 1{,}74.10^{16}$ (atomes), soit une masse de radon :

$$m_2 = \frac{222 \text{ g.mol}^{-1} \times N_2}{6{,}02.10^{23} \text{ mol}^{-1}} = \mathbf{6{,}42.10^{-6}\ g.}$$

$N_1/N_2 = 1{,}5.10^5$, ce qui montre que la quantité de radium disparue est seulement environ 1/100 000 de la quantité initiale. L'approximation faite est donc largement valide.

Exercice 19.22 Âge des roches

L'analyse d'une roche a permis d'établir qu'elle contient à la fois de l'uranium–238 et du plomb–206. dans un rapport massique $m(\text{Pb})/m(\text{U}) = 0{,}46$.

Comment ce résultat permet-il de connaître l'âge (approximatif) de cette roche ?

Solution

Le plomb trouvé dans la roche est le terme final, stable de la désintégration en plusieurs étapes de l'uranium–238. Son dosage permet donc de remonter à la quantité d'uranium dont il provient et de connaître le rapport entre la teneur actuelle et la teneur initiale en uranium de la roche.

C'est ce rapport, introduit dans la loi cinétique de la désintégration radioactive, qui permettra de connaître le temps écoulé depuis la solidification de la roche, qui a depuis cette époque conservé in situ le plomb formé.

La valeur du rapport massique indique que, par exemple, un échantillon de roche contenant 1 g d'uranium contient aussi 0,46 g de plomb (ou tout autre couple de valeurs dans le même rapport).

1. d est le symbole de jour (day en anglais).

Dans la désintégration, un atome d'uranium (M = 238 g.mol^{-1}) donne un atome de plomb (M = 206 g.mol^{-1}). 0,46 g de plomb provient donc d'une masse d'uranium égale à 0,46 g × (238 g.mol^{-1} / 206 g.mol^{-1}) = 0,53 g.

Dans un échantillon de roche qui contient actuellement 1 g d'uranium (et 0,46 g de plomb), il y avait donc à l'origine 1,0 g + 0,53 g = 1,53 g d'uranium.

Pour utiliser la relation $\ln (N/N_0) = -\lambda t$, il n'est pas nécessaire de calculer N et N_0, puisque les nombres d'atomes interviennent par leur rapport et que les masses correspondantes leur sont proportionnelles. D'autre part, $\lambda = 0{,}693/T = 0{,}693 / 4{,}15.10^9$ a $= 1{,}54.10^{-10}$ a^{-1}.

On trouve alors :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{1\text{ g}}{1{,}53\text{ g}}\right] = \mathbf{2{,}76.10^9\ a} \quad \lambda = 2{,}76 \text{ milliards d'années}$$

Exercice 19.23 Activité du carbone–14

> Le corps humain contient environ 20 % en masse de l'élément carbone, et le carbone naturel contient $1{,}3.10^{-10}$ % de carbone–14, qui est radioactif.
> Combien de désintégrations radioactives de ce carbone–14 se produit-il, en une minute, dans le corps d'un individu de 75 kg ?

Solution

Il s'agit de déterminer l'activité globale d'une certaine quantité de carbone–14 dispersée dans le corps ; si l'on considère la totalité de ce carbone–14 comme constituant une source, le problème ressemble beaucoup à celui de l'exercice 19.20.

➤ Masse de carbone–14 contenue dans le corps :

$$m = 75\,000 \text{ g} \times 0{,}20 \times 1{,}3.10^{-12} = 1{,}95.10^{-8} \text{ g}.$$

➤ Nombre d'atomes de carbone–14 contenus dans le corps :

$$N = \frac{m}{M} N_A = \frac{1{,}95.10^{-8}\text{ g}}{14\text{ g.mol}^{-1}} \times 6{,}02.10^{23}\text{ mol}^{-1} = 8{,}38.10^{14} \text{ (atomes)}.$$

➤ Constante de désintégration (T = 5 700 ans, *cf.* Annexe O) :

$$\lambda = 0{,}693 / 5\,700 \text{ a} = 1{,}22.10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

➤ Activité A :

$$A = \lambda N = 1{,}02.10^{11} \text{ désintégrations par an.}$$

Comme 1 an = |60 min/h × 24 h/d × 365 d[1]| = $5{,}26.10^5$ minutes,

$$A = 1{,}02.10^{11} / 5{,}26.10^5 = \mathbf{1{,}94.10^5} \text{ désintégrations par minute.}$$

Il se produit chaque minute, dans un corps de 75 kg, environ 200 000 désintégrations de carbone–14 (plus de 3 000 par seconde, et le carbone–14 n'est pas le seul nucléide radioactif présent dans le corps…).

1. d est le symbole de jour (day en anglais).

Exercice 19.24 Datation par le carbone–14

On prépare du dioxyde de carbone CO_2 par combustion de bois récent et on constate qu'un échantillon occupant 0,5 litre sous 5 bar à 20 °C donne 5 400 désintégrations en 5 h de comptage.

Par ailleurs, un échantillon de 1,85 g d'un bois ancien, provenant d'un objet archéologique, donne 6 030 désintégrations en 15 h. Un dosage chimique effectué sur ce bois montre qu'il contient, en masse, 37 % de carbone.

Comment ces informations permettent-elles de déterminer l'âge de ce bois ancien ?

Solution

1 **2** Deux mesures indépendantes ont été réalisées :

- Dans le bois d'un arbre récemment coupé, la teneur en carbone–14 correspond à la proportion normale dans la nature : 1 atome pour 10^{12} des autres isotopes, essentiellement carbone–12. la première mesure sert donc à étalonner la méthode.
- Dans le bois ancien, en l'absence d'échanges chimiques avec l'environnement, la teneur en carbone–14 a diminué. La seconde mesure permet de déterminer dans quelle proportion elle a diminué par rapport à la valeur initiale (qui a toujours été la même) et d'en déduire le temps depuis lequel cette décroissance a lieu.

La réponse se trouve donc dans la comparaison des deux déterminations d'activité.

3 On ne doit comparer que ce qui est comparable, or les deux mesures ne le sont pas directement puisqu'elles ont été faites sur des quantités de carbone différentes, et avec des temps de comptage différents. Il faut donc les traduire en données comparables : même masse de carbone total (tous isotopes confondus), et même temps de comptage. On peut, par exemple, recalculer le nombre de désintégrations qu'on observerait en faisant une mesure sur 1 g de carbone total, pendant 1 minute.

La masse de carbone contenue dans l'échantillon de CO_2, de même que la teneur en carbone du bois ancien déterminée par un dosage chimique, correspondent à cette notion de carbone total (au sein duquel la quantité de carbone–14 diminue au cours du temps).

4 La relation-clé est la loi cinétique d'ordre 1 :

$$\ln = \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

qu'on écrira plus utilement ici :

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{N}{N_0}$$

N et N_0 sont les nombres d'atomes de carbone–14 contenus dans une masse donnée de carbone. Le nombre de désintégrations observées étant proportionnel au nombre d'atomes ($A = \lambda N$), il ne sera pas nécessaire de calculer explicitement N et N_0 puisque leur rapport est égal au rapport des nombres de désintégrations par unité de temps.

5 *Mesure sur* CO_2 :

L'échantillon correspond à une quantité :

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{5 \times 101\,325 \text{ Pa} \times 0{,}5.10^{-3} \text{ m}^3}{8{,}314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 293 \text{ K}} = 0{,}10 \text{ mol.}$$

Il contient donc 12 g.mol^{-1} × 0,10 mol = 1,2 g de carbone total.
Le nombre de désintégrations qu'on pourrait compter sur 1 g de ce carbone, en 1 minute (5 h = 300 min) est donc :

$$5\,400 \times \frac{1}{1{,}2\ \text{g}} \times \frac{1}{300\ \text{min}} = 15\ \text{désintégrations.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

• *Mesure sur le bois ancien* :
L'échantillon contient 1,85 g × 0,37 = 0,68 g de carbone total.
1 g de ce carbone donnerait en 1 minute (15 h = 900 min) :

$$6\,030 \times \frac{1}{0{,}68\ \text{g}} \times \frac{1}{900\ \text{min}} = 9{,}8\ \text{désintégrations.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

• *Âge du bois* :

$$\lambda = 0{,}693 / T = 0{,}693 / 5700\ \text{a} = 1{,}22.10^{-4}\ \text{a}^{-1}$$

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{9{,}8}{15} = 3\,489\ \text{a} = \mathbf{3\,500\ a}.$$

Exercice 19.25 Réactions compétitives

À 700 °C, l'acide acétique CH_3CO_2H subit deux réactions de décomposition thermique simultanées :
1) $CH_3CO_2H = CH_4$ (méthane) + CO_2
2) $CH_3CO_2H = (CH_2{=}C{=}O)$ (cétène) + H_2O.
Ces réactions sont toutes les deux d'ordre 1 et leurs coefficients de vitesse respectifs sont, à cette température : $k_1 = 3{,}5\ \text{s}^{-1}$ et $k_2 = 4{,}5\ \text{s}^{-1}$.
a) Combien de temps faut-il pour que 90 % de l'acide acétique initialement présent soit décomposé, d'une façon ou de l'autre ?
b) Quelles masses de méthane et de cétène se forme-t-il pour 100 g d'acide acétique décomposé ?

Solution

Ces deux réactions sont en compétition pour consommer l'acide acétique et l'une est plus rapide que l'autre.

Vous pouvez modéliser la situation en pensant à un réservoir plein d'eau qu'on pourrait vider par deux robinets assurant des débits inégaux, et coulant chacun dans un bassin. La vitesse à laquelle le réservoir se vide dépend de la somme des deux débits et les quantités d'eau recueillies dans les deux bassins sont dans le même rapport que ces deux débits.

Transposez cette comparaison à la situation chimique que nous devons étudier.

Les réactions 1 et 2 se produisent simultanément à des vitesses différentes. Soit ξ_1 et ξ_2 l'avancement de chaque réaction.

Faisons le bilan des quantités de chaque espèce présente à chaque instant.

	CH_3COOH	CH_4	CO_2	Cétène	H_2O
$t = 0$	n_0	0	0	0	0
t	$n_0 - \xi_1 - \xi_2$	ξ_1	ξ_1	ξ_2	ξ_2

La vitesse de consommation de l'acide acétique s'écrit :

$$-\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n(\mathrm{CH_3COOH})}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi_1}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi_2}{\mathrm{d}t}$$

La vitesse à laquelle est consommé l'acide acétique est égale à la somme des deux vitesses

$$v_1\left(=\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi_1}{\mathrm{d}t}\right) \quad \text{et} \quad v_2\left(=\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi_2}{\mathrm{d}t}\right)$$

Les deux vitesses sont d'ordre 1 par rapport à l'acide acétique :

$$v_1 = k_1\mathrm{c}(\mathrm{CH_3COOH}) \qquad v_2 = k_2\mathrm{c}(\mathrm{CH_3COOH})$$

On peut donc écrire :

$$-\frac{\mathrm{dc}(\mathrm{CH_3COOH})}{\mathrm{d}t} = (k_1 + k_2)\mathrm{c}(\mathrm{CH_3COOH})$$

⇒ La vitesse de consommation de l'acide acétique est d'ordre 1 par rapport à l'acide acétique et le coefficient de vitesse est $k = 3{,}5\ \mathrm{s^{-1}} + 4{,}5\ \mathrm{s^{-1}} = 8\ \mathrm{s^{-1}}$.

a) L'équation cinétique intégrée s'écrit donc :

$$\ln\frac{\mathrm{c_0(A)}}{\mathrm{c(A)}} = kt$$

Lorsque 90 % de l'acide acétique a été consommé, il reste une concentration c(A) telle que : $\mathrm{c(A)/c_0(A)} = 0{,}10$. On en déduit :

$$t_{0,90} = -\frac{\ln\,(0{,}10)}{8\ \mathrm{s^{-1}}} \approx \mathbf{0{,}29\ s}$$

b) Masses de produits formés :

100 g d'acide acétique ($M = 60\ \mathrm{g.mol^{-1}}$) correspondent à une quantité $n = 100\ \mathrm{g}/60\ \mathrm{g.mol^{-1}} = 1{,}67$ mol.

La décomposition de cette quantité d'acide acétique donne les quantités ξ_1, de méthane et ξ_2 de cétène telles que : $1{,}67\ \mathrm{mol} = \xi_1 + \xi_2$.

Les vitesses des deux réactions sont telles que :

$$\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi_1}{\mathrm{d}t} \Big/ \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi_2}{\mathrm{d}t} = k_1/k_2$$

L'intégration de cette équation permet d'écrire qu'à tout moment $\xi_1/\xi_2 = k_1/k_2$.

Les quantités de méthane et de cétène formées sont dans le rapport des coefficients de vitesse.

Dans un cas comme celui-ci, on dit que la proportion des deux produits est cinétiquement contrôlée, puisqu'elle est déterminée par le rapport des deux vitesses de réaction (dans d'autres cas, elle peut être thermodynamiquement contrôlée).

On en déduit :

$$\xi_1 = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \times 1{,}67\ \mathrm{mol} \qquad \xi_2 = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \times 1{,}67\ \mathrm{mol}$$

soit : $\xi_1 = 0{,}73$ mol $\xi_2 = 0{,}94$ mol.

Les masses correspondantes sont :

méthane ($M = 16$ g.mol^{-1}) : $m = 16$ g.mol$^{-1} \times 0{,}73$ mol = **11,7 g**

cétène ($M = 42$ g.mol^{-1}) : $m = 42$ g.mol$^{-1} \times 0{,}94$ mol = **39,5 g**.

Ces masses de méthane et de cétène résultent de la décomposition de 100 g d'acide acétique : est-il normal que leur somme ne soit pas 100 g ?

Il se forme aussi du dioxyde de carbone et de l'eau, et la loi de conservation de la masse s'applique à la totalité des produits des deux réactions (vous pouvez vérifier qu'elle est bien respectée si on ajoute aux masses de méthane et de cétène celles de 0,73 mol de CO_2 et de 0,94 mol d'eau).

Exercice 19.26 Loi de vitesse et mécanisme réactionnel

Que peut-on dire quant au caractère simple (une seule étape) ou complexe (plus d'une étape) des réaction suivantes ? Pour celles qui comportent plus d'une étape, proposez un mécanisme plausible en accord avec leur loi de vitesse.

a) $NO_2 + CO = NO + CO_2$ $v = kc^2(NO_2)$

b) $SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2$ $v = kc(SO_2Cl_2)$

c) $CH_3Cl + HO^- = CH_3OH + Cl^-$ $v = kc(CH_3Cl)c(HO^-)$

d) $2NO_2Cl = 2\,NO_2 + Cl_2$ $v = kc(NO_2Cl)$

e) $2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2$ $v = kc(NO_2)c(O_3)$

f) $CH_3COCH_3 + Br_2 + HO^- =$
$CH_3COCH_2Br + H_2O + Br^-$ $v = kc(CH_3COCH_3)c(HO^-)$

g) $CH_3CH_2Cl + HO^- =$
$CH_2 = CH_2 + H_2O + Cl^-$ $v = kc\,(CH_3CH_2Cl)c(HO^-)$

Solution

■ *Quel est le critère cinétique qui permet de distinguer les réactions simples et les réactions complexes ? Quelle relation y a-t-il entre l'équation stœchiométrique d'une réaction, sa loi de vitesse et son mécanisme ?*

Si les ordres partiels figurant dans la loi de vitesse de la réaction sont, pour chaque réactif, identique à son nombre stœchiométrique dans l'équation stœchiométrique, la réaction peut être simple (ou élémentaire), c'est-à-dire s'effectuer en une seule étape. Mais on ne peut pas en avoir la certitude sur ce seul critère.

Si les ordres partiels ne sont pas identiques aux nombres stœchiométriques, la réaction ne peut pas être simple, et elle comporte nécessairement au moins deux étapes. Souvent la première est l'étape « cinétiquement déterminante » et la loi de vitesse déterminée expérimentalement reflète sa molécularité.

En fonction de ce critère, on peut penser que les réaction b), c) et g) sont simples, et se réalisent en une seule étape élémentaire. La réaction b) peut être réellement unimoléculaire, et les réactions c) et g) réellement bimoléculaire, c'est-à-dire se produire en un seul acte, à l'occasion d'une collision entre la molécule et l'ion qui figurent dans le premier membre de l'équation.

Les autres réactions comportent nécessairement plus d'une étape. Pour proposer un mécanisme plausible (mais en aucun cas certain), prenez en compte la forme de la loi de vitesse, et pensez que souvent la première étape donne déjà une molécule de l'un des produits. D'autre part, la somme membre à membre des équations stœchiométriques que vous écrirez pour décrire les étapes successives doit redonner l'équation stœchiométrique globale.

a) La loi de vitesse indique que la réaction a lieu à la suite d'une collision entre deux molécules NO_2 (et non pas une molécule NO_2, et une molécule CO), et on peut raisonnablement supposer que la molécule NO résulte de cette première collision, en même temps qu'il se formerait un intermédiaire NO_3 qui serait consommé dans une seconde étape. Un mécanisme plausible pourrait donc être :

1re étape :	$2\ NO_2 \rightarrow NO + NO_3$ (cinétiquement déterminante)
2e étape :	$NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$
Équation stœchiométrique :	$NO_2 + CO = NO + CO_2$

Un moyen de prouver ce mécanisme serait de mettre en évidence l'existence effective de l'intermédiaire NO_3.

d) L'étape cinétiquement déterminante ne concerne qu'une seule molécule NO_2Cl et, compte tenu de la nature des produits, on peut supposer qu'il s'agit de sa dissociation en NO_2 et Cl. La seconde molécule NO_2Cl interviendrait alors dans la seconde étape, où elle réagirait avec l'intermédiaire Cl :

1re étape :	$NO_2Cl \rightarrow NO_2 + Cl$ (cinétiquement déterminante)
2e étape:	$Cl + NO_2Cl \rightarrow NO_2 + Cl_2$
Équation stœchiométrique :	$2\ NO_2Cl = 2\ NO_2 + Cl_2$

e) L'étape cinétiquement déterminante concerne une molécule NO_2 (et non deux) et une molécule d'ozone O_3. Le dioxygène O_2 se forme certainement au cours de cette étape, qui doit donc donner également un intermédiaire NO_3, lequel en réagissant ensuite avec la seconde molécule NO_2 donnera N_2O_5 :

1re étape :	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$(cinétiquement déterminante)
2e étape:	$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$
Équation stœchiométrique :	$2\ NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2$

f) L'étape déterminante met en jeu une molécule CH_3COCH_3 (acétone) et un ion HO^-, et le dibrome n'intervient donc pas immédiatement. On remarque d'autre part, parmi les produits, une molécule d'eau ; on doit donc admettre, que dans une premier temps, l'ion HO^- enlève à l'acétone l'hydrogène qui sera ensuite remplacé par Br, et l'enlève sous la forme d'un ion H^+ pour former la molécule neutre H_2O. L'enlèvement d'un H^+ à l'acétone la transforme en un anion $CH_3COCH_2^-$ qui, dans une seconde étape réagit avec Br_2 :

1re étape :	$CH_3COCH_3 + HO^- \rightarrow CH_3COCH_2^- + H_2O$ (cinétiquement déterminante)
2e étape:	$CH_3COCH_2^- + Br_2 \rightarrow CH_3COCH_2Br + Br^-$
Équation stœchiométrique :	$CH_3COCH_3 + Br_2 + HO^- = CH_3COCH_2Br + H_2O + Br^-$

(notez que, dans cet exemple, il convenait de veiller en outre à la conservation de la charge –).

Annexes

ANNEXE A
CALCULS, CHIFFRES SIGNIFICATIFS ET VALEUR ARRONDIE

A.1 Calculs et chiffres significatifs

Le nombre des passagers d'un avion, ou le nombre des atomes constituant une molécule, sont des nombres par définition entiers, qui expriment exactement une réalité. Mais la mesure d'une grandeur physique (une masse, une longueur, une pression…) c'est-à-dire son rapport à l'unité choisie pour l'exprimer, n'a aucune raison d'être un nombre entier. Le nombre qui la traduit n'en donne qu'une valeur approchée, d'autant plus précise qu'il comporte un plus grand nombre de chiffres. Ainsi, la masse d'un objet peut être 42 g, ce qui signifie qu'elle est définie à 1 g près et qu'elle est comprise entre 41 et 43 g ; le chiffre 4 est certain, mais le chiffre 2 ne l'est pas. Avec une balance plus sensible, on trouvera par exemple qu'elle vaut 41,87 g, ce qui signifie qu'elle est alors définie à 0,01 g près, et comprise entre 41,86 et 41,88 g ; le 8 est sûr, mais le 7 ne l'est pas.

Si l'on calcule la masse volumique d'un corps dont la masse est 173 g et le volume 22 mL, on trouve $\rho = 173\ \text{g} / 22\ \text{mL} = 7{,}8636364\ \text{g.mL}^{-1}$, mais la précision de ce résultat n'a aucun sens compte tenu de celle, beaucoup moins grande, des données utilisées. Il faut donc savoir avec combien de chiffres on peut donner valablement le résultat d'un calcul, de telle sorte que sa précision soit cohérente avec celle des données utilisées pour la calculer. Ce souci de ne pas donner des résultats d'une précision illusoire doit être constamment présent lors de la résolution des problèmes, d'autant que les calculatrices donnent avec la plus grande facilité le maximum de décimales affichables.

A.2 Chiffres significatifs

Dans un nombre, les chiffres autres que zéro sont toujours significatifs. Les zéros sont significatifs s'ils se trouvent entre d'autres chiffres, ou à leur droite, mais ils ne le

sont pas s'ils se trouvent à la gauche des autres chiffres ; ils expriment alors simplement le rang décimal du premier chiffre significatif et leur nombre varie d'ailleurs selon l'unité utilisée.

Exemples :

428,50 : tous les chiffres sont significatifs, y compris le zéro (dont la présence signifie que la valeur exacte est comprise entre 428,49 et 428,51, et ne peut être, par exemple, 428,55).

1,039 045 : tous les chiffres sont significatifs.

0,09408 : seuls les quatre derniers chiffres sont significatifs.

$1{,}013.10^5$: les quatre chiffres (1, 0, 1 et 3) sont significatifs.

$3{,}00.10^{-2}$: trois chiffres sont significatifs (3, 0 et 0).

A.3 Nombre de chiffres à conserver dans le résultat d'un calcul

La règle générale est que le résultat d'un calcul ne peut être exprimé avec une précision supérieure à celle de la donnée utilisée connue avec la plus faible précision. Pratiquement :

- *Après une addition ou une soustraction*, le résultat ne peut comporter plus de décimales que le terme qui en comporte le moins.

  Exemple : 28,15 + 509,2 + 3,061 = 540,411. Le résultat doit être arrondi à 540,4 puisque le deuxième terme ne possède qu'une décimale (mais il serait arrondi à 540,41 si le deuxième terme avait été 509,20).

- *Après une multiplication ou une division*, le résultat ne peut comporter plus de chiffres significatifs que le terme qui en comporte le moins.

  Exemples :

  $590{,}02 \times 3{,}15 = 1874{,}313$ s'arrondit à 1870 ($1{,}87.10^3$)

  $4{,}18 \times 7{,}2.10^3 = 3{,}0096.10^4$ s'arrondit à $3{,}0.10^4$

  8,45 / 1,2 = 7,041 666 7 s'arrondit à 7,0.

Un nombre entier par nature est considéré comme possédant un nombre illimité de chiffres significatifs. C'est donc uniquement le nombre de chiffres de l'autre terme qui est à prendre en compte, quel qu'il soit.

Exemple : La masse de 5 moles d'eau (M = 18,016 g.mol^{-1}) est de 18,016 g.mol^{-1} × 5 mol = 90,080 g ; elle est correctement exprimée avec cinq chiffres significatifs (comme la masse molaire M de l'eau), bien que le facteur 5 n'en comporte qu'un.

De même, l'inverse $1/n$ d'un nombre n s'exprime avec autant de chiffres significatifs qu'en comporte n, 1 étant ici un nombre pur.

A.4 Choix de la valeur arrondie

Le dernier des chiffres conservés ne garde pas nécessairement la valeur qui est la sienne dans le résultat brut de l'opération.

- Si le premier des chiffres enlevés est inférieur à 5, le dernier chiffre conservé reste inchangé.

  Exemple : Si on ne garde que quatre chiffres, 540,411 devient 540,4.

- Si le premier des chiffres enlevés est supérieur à 5, ou s'il est égal à 5 mais suivi d'un ou plusieurs chiffre autre que zéro, le dernier chiffre conservé est augmenté d'une unité.

Exemples : Si on ne garde que trois chiffres significatifs, 2,2572 devient 2,26, et 62,4508 devient 62,5.

- Si le premier chiffre enlevé est égal à 5, non suivi d'autres chiffres ou suivi uniquement de zéros, le dernier chiffre conservé reste inchangé s'il est pair, mais il est augmenté d'une unité s'il est impair.

Exemples : Si on ne garde que quatre chiffres significatifs, 12,475 devient 12,48 (7 est impair) et 523,250 devient 523,2 (2 est pair).

A.5 Calculs en série

Lors de calcul en série, notamment s'ils sont effectués avec une calculatrice, la réduction au nombre autorisé de chiffres significatifs s'effectue uniquement sur le résultat final, en prenant en compte le nombre de chiffres significatifs du nombre intervenant dans ces calculs qui est connu avec la plus faible précision.

ANNEXE B
SYMBOLES RECOMMANDÉS PAR L'IUPAC

B.0 Extraits de la liste abrégée des grandeurs, unités et symboles en chimie physique

Cette liste abrégée est publiée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, Commission des symboles, de la terminologie et des unités en physicochimie

Cette liste est destinée à servir de référence pour les symboles les plus fréquemment utilisés par les auteurs, les enseignants et les étudiants en chimie et dans les disciplines qui s'y rattachent. Elle est basée sur le document IUPAC plus complet « Grandeurs, Unités et Symboles en Chimie Physique » : Mills, I., Cvitas, T., Homann, K., Kallay, N. and Kuchitsu K. ; *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 2nd ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford 1993 (ISBN-0-632-03583-8).

L'unité 1 dans la colonne des symboles des unités SI signifie qu'il s'agit d'une grandeur sans dimension.

Une grandeur extensive, qui est une grandeur proportionnelle à la masse ou à la quantité de substance d'un système est souvent symbolisée par une lettre majuscule. La grandeur massique correspondante (quantité divisée par la masse) peut être représentée par la lettre minuscule correspondante (exemple : volume V, volume spécifique $v = V/m$). L'indice m attaché au symbole d'une grandeur extensive signifie qu'il s'agit d'une grandeur molaire (grandeur divisée par la quantité de substance), exemple : volume molaire $V_m = V/n$.

B.1 Espace et temps

Grandeur physique	Symbole	Unités SI
longueur	l	m
hauteur	h	m
épaisseur, distance	d, δ	m
rayon	r	m
diamètre	d	m
aire	A, A_s, S	m^2
volume	V	m^3
angle plan	α, β, γ, θ, ϕ	1, rad
angle solide	ω, Ω	1, sr
temps	t	s
fréquence	ν, $\int$	Hz
fréquence angulaire (= 2 $\pi\upsilon$)	ω	s^{-1}, rad s^{-1}
intervalle de temps caractéristique, (période), temps de relaxation, constante de temps	τ, T	s
vitesse	v, u, w, c	$m.s^{-1}$

B.2 Mécanique

Grandeur physique	Symbole	Unités SI
masse	m	kg
masse volumique	ρ	$kg.m^{-3}$
densité relative	d	l
force	F	N (= kg $m.s^{-2}$)
pression	p, P	Pa
tension superficielle	γ, σ	$N.m^{-1}$, $J.m^{-2}$
énergie	E	J
énergie potentielle	E_p, V, Φ	J
énergie cinétique	E_k, T, K	J
travail	w, W	J
fonction d'Hamilton	H	J
puissance	P	W

B.3 Chimie générale

Grandeur physique	Symbole	Unités SI
nombre d'entités	N	l
quantité de matière	n	mol
masse molaire	M	$kg.mol^{-1}$
masse molaire relative (poids moléculaire)	M_r	l
masse atomique relative (poids atomique)	A_r	l
volume molaire	V_m	m^3 mol^{-1}
fraction massique	w	l
fraction volumique	ϕ	l
fraction molaire	x, y	l

Grandeur physique	Symbole	Unités SI
pression partielle de la substance B	p_B	Pa
concentration en nombre	C, n	m^{-3}
concentration en quantité (de substance) de B ou	c_B, [B]	$mol.m^{-3}$
concentration de B, molalité	m	$mol.kg^{-1}$
nombre stœchiométrique	ν	l
avancement de réaction	ξ	mol

B.4 Cinétique chimique

Grandeur physique	Symbole	Unités SI
vitesse de conversion	$\dot{\xi}$	$mol.s^{-1}$
vitesse de changement de concentration de la substance B (dans une réaction chimique)	v_B, r_B	$mol.m^{-3}\ s^{-1}$
vitesse de réaction	v	$mol.m^{-3}\ s^{-1}$
ordre global de réaction	n	l
coefficient de vitesse	k	$(m^3\ mol^{-1})^{n-1}\ s^{-1}$
temps de demi-vie de la substance B	$t_{1/2}(B)$	s
facteur pré-exponentiel	A	$(m^3\ mol^{-1})^{n-1}\ s^{-1}$
énergie d'activation	E_a, E_A	$J.mol^{-1}$
fréquence de collision (de A avec A)	$z_A(A)$	s^{-1}
facteur de fréquence de collision	Z_{AB}	$m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$
rendement quantique, rendement photochimique	ϕ, Φ	l

B.5 Atomes, Molécules et Spectroscopie

Grandeur physique	Symbole	Unités SI
nombre de nucléon, nombre de masse	A	l
nombre de proton, nombre atomique	Z	l
nombre de neutron	N	l
constante de désintégration radioactive	λ	s^{-1}
énergie d'ionisation	E_i, I	J
énergie de dissociation	E_d, D	J
affinité électronique	E_{ea}	J
nombres quantiques :		
principal	n	l
orbital électronique	l, L	l
– composante	m_l, M_L	l
spin électronique	s, S	l
– composante	m_s, M_S	l
longueur d'onde	λ	m

B.6 Électricité et magnétisme

Grandeur physique	Symbole	Unités SI
charge électrique	Q	C
densité de charge	ρ	C m^{-3}
courant électrique	I	A
densité de courant électrique	j	A m^{-2}
potentiel électrique	ϕ, V	V
différence de potentiel électrique, tension	U, $\Delta\phi$, ΔV	V
force du champ électrique	E	V m^{-1}
capacitance	C	F
permittivité	ε	F m^{-1}
permittivité relative	ε_r	l
polarisation diélectrique	P	C m^{-2}
susceptibilité électrique	χ_e	l
polarisabilité (d'une particule)	α	m^2 C V^{-1}
moment électrique dipolaire	p, μ	C m
perméabilité	μ	H m^{-1}, N A^{-2}
perméabilité relative	μ_r	l
susceptibilité magnétique	χ	l
susceptibilité magnétique molaire	χ_m	m^3 mol^{-1}
résistance électrique	R	Ω
conductance	G	S
résistivité	ρ	Ω m
conductivité	κ	S m^{-1}

B.7 Thermodynamique chimique

Grandeur physique	Symbole	Unités SI
chaleur	q, Q	J
travail	w, W	J
température thermodynamique	T	K
température Celsius	θ, t	°C
énergie interne	U	J
enthalpie	H	J
enthalpie molaire de réaction de référence	$\Delta_r H_m^\theta$	J.mol^{-1}
entropie	S	J.K^{-1}
enthalpie libre (énergie de Gibbs)	G	J
énergie libre (énergie de Helmholtz)	A	J
capacité calorifique	C	J.K^{-1}
potentiel chimique	μ	J.mol^{-1}
affinité de réaction	A, $\mathcal{A}$	J.mol^{-1}
fugacité	f, $\tilde{p}$	Pa
activité relative	a	l
coefficient d'activité :		
pour les mélanges	ϵ	l
pour les solutés	γ	l
coefficient osmotique	ϕ	l
pression osmotique	Π	Pa
constante d'équilibre	K^ϕ, K	l
exprimée avec des concentrations	K_c	(mol.m^{-3})$^{\Sigma\nu}$

Grandeur physique	Symbole	Unités SI
exprimée avec des pressions	K_p	$Pa^{\Sigma\nu}$
exprimée avec des molalités	K_m	$(mol.kg^{-1})^{\Sigma\nu}$
constante d'acidité	K_a	1
produit ionique de l'eau	K_e	1
produit de solubilité	K_s	1
constante ébullioscopique	$K_{éb}$	$K.mol^{-1}$ kg
constante cryoscopique	K_f, K_{fus}	$K.mol^{-1}$ kg
quotient de réaction	Q	1

B.8 Électrochimie

Grandeur physique	Symbole	Unités SI
nombre de charge d'un ion	z	l
force ionique	I_c, I_m	$mol.m^{-3}$, $mol.kg^{-1}$
potentiel d'électrode	E	V
force électromotrice	E	V

ANNEXE C
UNITÉS ET GRANDEURS FONDAMENTALES SI

C.1 Unités et grandeurs physiques fondamentales SI

Une grandeur physique est le produit d'une valeur numérique (qui est un nombre pur) et d'une unité. Les grandeurs physiques sont organisées dans un système dimensionné bâti sur sept grandeurs fondamentales. Le Système International d'Unités (SI) est basé sur les sept unités fondamentales qui ont les mêmes dimensions que les grandeurs physiques associées. Leurs noms et leurs symboles sont les suivants :

Grandeur Physique fondamentale	Symbole de la grandeur	Nom de l'unité SI	Symbole de l'unité SI
longueur	l	mètre	m
masse	m	kilogramme	kg
temps	t	seconde	s
courant électrique	I	ampère	A
température thermodynamique	T	kelvin	K
quantité de substance	n	mole	mol
intensité lumineuse	I_v	candela	cd

Le symbole d'une grandeur physique est une seule lettre de l'alphabet latin ou grec écrite en italique. Cette lettre peut être modifiée par des indices et/ou des exposants ayant une signification précise, ou aussi caractérisée dans des cas particuliers par des nota-

tions écrites entre parenthèses juste après le symbole. Le symbole d'une unité est écrit en lettres romanes droites. Les symboles ne doivent pas être suivis d'un point.

La grandeur physique « quantité de matière » est proportionnelle au nombre de grandeurs élémentaires – précisé par une formule chimique – dont est composée la substance.

Le facteur de proportionnalité est l'inverse de la constante d'Avogadro L ($6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}). La « quantité de matière » ne doit plus être appelée « nombre de moles ».

Exemples de relation entre la « quantité de matière » et d'autres grandeurs physiques :

- 2 moles de N_2 contiennent $12{,}044 \times 10^{23}$ molécules de N_2,
- quantité de $N_2 = n(N_2)$ = nombre de molécules de N_2/L ;
- 1,5 mole de Hg_2Cl_2 a une masse de 708,13 g ;
- 1 mole de photons dont la fréquence est 10^4 Hz a une énergie de 39,90 kJ ;
- 1 mole d'électrons e^- contient $6{,}022.10^{23}$ électrons, a une masse de $5{,}468.10^{-7}$ kg et une charge de – 96,49 kC.

C.2 Préfixe SI

Préfixes formant les noms et les symboles des multiples et sous-multiples décimaux[1] des unités SI.

Multiple	Préfixe	Symbole
10^{-24}	yocto	y
10^{-21}	zepto	z
10^{-18}	atto	a
10^{-15}	femto	f
10^{-12}	pico	p
10^{-9}	nano	n
10^{-6}	micro	µ
10^{-3}	milli	m
10^{-2}	centi	c
10^{-1}	deci	d
10	deca	da
10^{2}	hecto	h
10^{3}	kilo	k
10^{6}	mega	M
10^{9}	giga	G
10^{12}	tera	T
10^{15}	peta	P
10^{18}	exa	E
10^{21}	zetta	Z
10^{24}	yotta	Y

1. Les multiples et sous-multiples décimaux de l'unité de masse sont formés en attachant des préfixes à gramme, exemples : mg et non µkg ; Mg et non kkg.

C.3 Exemples d'unités dérivées SI ayant des noms et des symboles particuliers

Grandeurs physiques (pour les symboles *cf.* § 4)	Nom de l'unité SI	Symbole de l'unité SI	Expression en fonction des Unités fondamentales SI
fréquence	hertz	Hz	s^{-1}
force	newton	N	$m.kg\ s^{-2}$
pression, tension	pascal	Pa	$m^{-1}\ kg.s^{-2}$(= $N.m^{-2}$)
énergie, travail, chaleur	joule	J	$m^2\ kg.s^{-2}$ (= N.m = $Pa.m^3$)
puissance	watt	W	$m^2\ kg.s^{-3}$ (= $J.s^{-1}$)
charge électrique	coulomb	C	s A
potentiel électrique	volt	V	$m^2\ kg.s^{-3}\ A^{-1}$ (= JC^{-1})
capacitance électrique	farad	F	$m^{-2}\ kg^{-1}\ s^4\ A^2$ (= CV^{-1})
résistance électrique	ohm	Ω	$m^2\ kg.s^{-3}\ A^{-2}$ (= $V.A^{-1}$)
conductance électrique	siemens	S	$m^{-2}\ kg^{-1}\ s^3\ A^2$ (= Ω^{-1})
flux magnétique	weber	Wb	$m^2\ kg.s^{-2}\ A^{-1}$ (= V.s)
densité de flux magnétique	tesla	T	$kg\ s^{-2}\ A^{-1}$ (= $V.s\ m^{-2}$)
inductance	henry	H	$m^2\ kg.s^{-2}\ A^{-2}$ (= $V.A^{-1}$ .s)
température Celsius[a]	degré Celsius	°C	K
angle plan	radian	rad	1(rad et sr peuvent
angle solide	steradian	sr	être inclus ou omis dans l'expression des unités dérivées)
radioactivité	becquerel	Bq	s^{-1}

a. La température Celsius est définie par la relation θ/°C = T/K – 273,15.

C.4 Unités Hors SI

4.1 Unités utilisées avec le SI

Grandeur physique	Unité	Symbole de l'unité	Valeur en unités SI	
temps	minute	mn	60	s
temps	heure	h	3 600	s
temps	jour	d	86 400	s
temps	année	a	≈ 31 556 952	s
radioactivité	curie	Ci	$3{,}7.10^{10}$	Bq
angle plan	degré	°	(π/180)	rad
volume	litre	l, L	10^{-3}	m^3
masse	tonne	t	10^3	kg
longueur	Angström	Å	10^{-10}	m
pression	bar	bar	10^5	Pa
énergie	électronvolt	eV	$1{,}602\ 18 \times 10^{-19}$	J
masse	unité de masse atomique unifiée[a]	u	$1{,}660\ 54 \times 10^{-27}$	kg

a. Définie à partir de la meilleure valeur de certaines constantes physiques.

4.2 Autres unités

Ces unités se trouvent dans la littérature plus ancienne. Leur identification et leur conversion en unités SI sont données ici.

Grandeur physique	Unité	Symbole de l'unité	Valeur en unités SI	
force	dyne	dyn	10^{-5}	N
pression	atmosphère de référence	atm	101 325	Pa
	torr (mmHg)	Torr	133,322	Pa
énergie	erg	erg	10^{-7}	J
	calorie thermochimique	cal_{th}	4,184	J
moment électrique dipolaire	debye	D	$\approx 3{,}335.10^{-30}$	C.m

➤ Valeurs de quelques constantes fondamentales[1]

perméabilité du vide[a]	μ_o	$4\pi \times 10^{-7}$	$N\ A^{-2}$
vitesse de la lumière dans le vide*	c_o	299 792 458	$m.s^{-1}$
permittivité du vide*	ε_o	$8{,}854\ 187\ 816 \times 10^{-12}$	$F\ m^{-1}$
charge élémentaire	e	$1{,}602\ 177\ 33\ (49) \times 10^{-19}$	C
constante de Planck	h	$6{,}626\ 0755\ (40) \times 10^{-34}$	J.s
constante d'Avogadro	L, N_A	$6{,}022\ 1367\ (36) \times 10^{23}$	mol^{-1}
masse de l'électron au repos	m_e	$9{,}109\ 3897\ (54) \times 10^{-31}$	kg
masse du proton au repos	m_p	$1{,}672\ 6231\ (10) \times 10^{-27}$	kg
constante de Faraday	F	$9{,}648\ 5309\ (29) \times 10^{4}$	$C.mol^{-1}$
énergie de Hartree	E_h	$4{,}359\ 7482\ (26) \times 10^{-18}$	J
rayon de Bohr	a_o	$5{,}291\ 772\ 49\ (24) \times 10^{-11}$	m
magnéton de Bohr	μ_B	$9{,}274\ 0154\ (31) \times 10^{-24}$	JT^{-1}
magnéton nucléaire	μ_N	$5{,}050\ 7866\ (17) \times 10^{-27}$	JT^{-1}
constante de Rydberg	R_∞	10 973 731,534 (13)	m^{-1}
constante des gaz	R	8,314 510 (70)	$JK^{-1}\ mol^{-1}$
constante de Boltzmann	k, k_B	$1{,}380\ 658\ (12) \times 10^{-23}$	$J.K^{-1}$
constante de pesanteur	G	$6{,}672\ 59\ (85) \times 10^{-11}$	$m^3\ kg^{-1}$
accélération de la pesanteur de référence*	g_n	9,806 65	$m.s^{-2}$
point triple de l'eau*	$T_{tp}(H_2O)$	273,16	K
zéro de l'échelle Celsius	$T\ (0\ °C)$	273,15	K
volume molaire du gaz parfait (sous 1 bar à 273,15 K)	V_o	22,711 08 (19)	$L.mol^{-1}$

a. Ces valeurs sont exactes par définition.

C.5 À propos des règles d'écriture

Les règles d'écriture en chimie (formules, symboles et notations) que nous avons adoptées sont les règles internationales recommandées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (abrégé IUPAC en anglais). Nous en avons reporté de larges extraits dans l'annexe A et B.

1. Cohen, E.R et Taylor, B.N, *J Res. Nat. Bur. Stand*, 92 (1987) 85-95.

Mais ces recommandations ne sont pas toujours suivies ; c'est pourquoi on peut constater des différences de notation entre des ouvrages consacrés aux mêmes sujets. Il est important de le savoir et de ne pas se laisser déstabiliser par ces différences. Dans tous les cas, il faut faire des choix entre les différents symboles proposés.

- C'est ainsi que le litre peut être symbolisé par l ou L. Nous avons choisi la lettre majuscule pour éviter toute ambiguïté de la lettre minuscule l avec le nombre 1.
- Pour exprimer les concentrations en quantité de substance B, nous avons préféré écrire c(B). Nous avons réservé la notation [B] pour exprimer la valeur numérique de la concentration de B exprimée en mol.L^{-1}, soit : [B] = c/mol.L^{-1}

  Il est fréquent de choisir une concentration de référence telle que c° = 1 mol.L^{-1} pour les solutions ; [B] est donc équivalent à c/c° à condition d'exprimer c et c° avec les mêmes unités.
- La notation [X] avec $[X] = \frac{X}{U}$ (où X est une grandeur physique et U l'unité utilisée pour exprimer sa valeur) est particulièrement utile.

  Nous l'utiliserons pour la fonction logarithme, qui ne s'applique qu'à un nombre pur ; c'est pourquoi nous écrirons toujours ln [X] pour signifier que nous appliquons la fonction logarithme à la valeur numérique de la grandeur physique X ; toutefois chaque fois que cela est possible, il est préférable de prendre le logarithme d'un rapport ; exemple : ln ($p/p°$).
- Comme le recommande l'IUPAC pour le report des valeurs numériques dans un tableau ou sur les axes d'un graphique, nous donnerons des nombres purs en divisant la grandeur physique par l'unité utilisée (qu'il convient toujours de préciser).

  Exemple : T/K = 216,55 ou p/MPa = 0,518.

  Nous simplifierons encore les tableaux de chiffres (et les valeurs reportées sur des axes) en utilisant la notation $10^3\ K/T$ = 4,617 9 à la place de $1/T$ = 0,004 617 9 K^{-1}.
- Pour exprimer le rapport de deux unités, nous avons choisi la notation utilisant les exposants négatifs.

  Exemple : mol.L^{-1} ou kg.m^{-3}.

  Cette notation permet de simplifier l'écriture des fractions (qui ne doivent jamais avoir plus de deux étages !).

  Exemple :
$$\frac{p}{RT} = \frac{(302\ \text{Pa})}{(8{,}314\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})}$$
- Nous souhaitons par ailleurs attirer votre attention sur l'intérêt de ne jamais omettre les unités dans les calculs : cela permet en particulier de ne pas faire d'erreur dans le choix de ces dernières.

  Exemple : Calcul de la valeur de la pression sous laquelle se trouve 0,3 mol de gaz parfait dans un réacteur de 6 L à 25 °C :

$$p = \frac{(0{,}3\ \text{mol})(8{,}314\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(298{,}15\ \text{K})}{(6 \times 10^{-3}\ \text{m}^3)}$$

Ici la valeur de la pression est nécessairement exprimée en Pa. On peut ainsi vérifier (sachant que 1 J = 1 Pa × 1 m^3) que le choix des unités utilisées est correct.

➤ Nous avons choisi d'exprimer entre parenthèses (et non en indice) la nature des substances utilisées.

Exemple : $n(Cl_2)$.

➤ Nous avons trouvé utile d'utiliser les abréviations suivantes :

- CNE pour Charge Nucléaire Effective
- LCAO pour Linear Combination of Atomic Orbitals
- VSEPR pour Valence Pairs Repulsion
- DO pour Degré d'Oxydation
- NTP pour conditions Normales de Température (θ = 0 °C) et de Pression (p = 101 325 Pa).

C.6 Notation en chimie et en thermodynamique chimique

6.1 Représentation des réactions chimiques

Les symboles, utilisés entre les réactifs et les produits d'une réaction, ont la signification suivante :

$H_2 + Br_2 = 2HBr$	équation stœchiométrique
$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	réaction directe
$H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2HBr$	réaction pouvant aller dans le sens direct et dans le sens opposé
$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$	équilibre entre les réactifs et les produits de réaction

Il est recommandé d'utiliser la simple flèche pour caractériser une réaction élémentaire : dans ce cas, il faut le préciser.

6.2 États d'agrégation

L'état d'agrégation dans lequel se trouve une espèce chimique est représenté, selon les cas, par une, deux ou trois lettres choisies dans la liste suivante. Nous préférons reporter ces lettres en parenthèses.

g	gaz ou vapeur	l	liquide
s	solide	aq	en solution aqueuse

Exemple : n(HCl,g)
c(NaOH,aq)

6.3 Symboles utilisés en indice – après la lettre Δ – pour indiquer une transformation

vaporisation (liquide → gaz)	vap	atomisation	at
sublimation (solide → gaz)	sub	réaction de combustion	c
fusion (solide → liquide)	fus	réaction de formation	f
réaction chimique (en général)	r		

6.4 Exposants

de référence	o	idéal	id
substance pure	*	état de transition	‡
dilution infinie	∞		

C.7 Exemple d'utilisation de ces symboles

Toute variation de la grandeur extensive X caractérisant la transformation d'un système doit être notée $\Delta_t X$ où la nature de la transformation t doit être précisée.

Exemple : $\Delta_{vap}H(B) = H(B,g) - H(B,l)$

ANNEXE D
MASSES VOLUMIQUES

Les masses volumiques ci-après sont exprimées en $g.mL^{-1}$ (ou $kg.L^{-1}$), à 20 °C.

Aluminium	2,70	Fer	7,86	Zinc	7,14
Argent	10,50	Mercure	13,59	Benzène	0,879
Chrome	7,20	Or	19,3	Ethanol	0,789
Cuivre	8,92	Plomb	11,34	Méthanol	0,796

Eau ($kg.L^{-1}$)		Air ($g.L^{-1}$, sous 101 325 Pa)	
0°C	0,999 871	0°C	1,293 1
4°C	1,000 000	10°C	1,247 2
10°C	0,999 747	20°C	1,204 6
20°C	0,998 259		
Glace (0 °C)	0,917		

ANNEXE E
NUMÉROS ATOMIQUES Z ET MASSES ATOMIQUES RELATIVES DES ÉLÉMENTS

1	Hydrogène	1,0079	54	Xénon	131,30
2	Hélium	4,00260	55	Césium	132,9054
3	Lithium	6,941	56	Baryum	137,33
4	Béryllium	9,01218	57	Lanthane	138,9055
5	Bore	10,81	58	Cérium	140,12

6	Carbone	12,011	59	Praseodyme	140,9077
7	Azote	14,0067	60	Neodymium	144,24
8	Oxygène	15,9994	61	Prométhium	(145)
9	Fluor	18,998403	62	Samarium	150,4
10	Néon	20,179	63	Europium	151,96
11	Sodium	22,98977	64	Gadolinium	157,25
12	Magnésium	24,305	65	Terbium	158,9254
13	Aluminium	26,98154	66	Dysprosium	162,50
14	Silicium	28,0855	67	Holmium	164,9304
15	Phoshore	30,97376	68	Erbium	167,26
16	Soufre	32,06	69	Thulium	168,9342
17	Chlore	35,453	70	Ytterbium	173,04
18	Argon	39,948	71	Lutétium	174,967
19	Potassium	39,0983	72	Hafnium	178,49
20	Calcium	40,08	73	Tantale	180,9479
21	Scandium	44,9559	74	Tungstène	183,85
22	Titane	47,90	75	Rhénium	186,207
23	Vanadium	50,9415	76	Osmium	190,2
24	Chrome	51,996	77	Iridium	192,22
25	Manganèse	54,9380	78	Platine	195,09
26	Fer	55,847	79	Or	196,9665
27	Cobalt	58,9332	80	Mercure	200,59
28	Nickel	58,70	81	Thallium	204,37
29	Cuivre	63,546	82	Plomb	207,2
30	Zinc	65,38	83	Bismuth	208,9804
31	Gallium	69,735	84	Polonium	(209)
32	Germanium	72,59	85	Astate	(210)
33	Arsenic	74,9216	86	Radon	(222)
34	Selenium	78,96	87	Francium	(223)
35	Brome	79,904	88	Radium	226,0254
36	Krypton	83,80	89	Actinium	(227)
37	Rubidium	85,4678	90	Thorium	232,0381

38	Strontium	87,62	91	Protactinium	231,0359
39	Yttrium	88,9059	92	Uranium	238,029
40	Zirconium	91,22	93	Neptunium	237,0482
41	Niobium	92,9064	94	Plutonium	(244)
42	Molybdène	95,94	95	Américium	(243)
43	Technétium	98,9062	96	Curium	(247)
44	Ruthénium	101,17	97	Berkélium	(247)
45	Rhodium	102,9055	98	Californium	(251)
46	Palladium	106,4	99	Einsteinium	(254)
47	Argent	107,868	100	Fermium	(257)
48	Cadmium	112,41	101	Mendelevium	(258)
49	Indium	114,82	102	Nobelium	(259)
50	Étain	118,69	103	Lawrencium	(260)
51	Antimoine	121,75	104	Unnilquadium	(261)
52	Tellure	127,60	105	Unnilpentium	(262)
53	Iode	126,9045			

ANNEXE E'
MASSES ATOMIQUES RELATIVES DE QUELQUES NUCLÉIDES PARTICULIERS

^{138}Ba	137,905 010	^{139}I	138,905 50	^{17}O	16,99913
^{1}H	1,007 825	^{86}Kr	85,910 617	^{226}Ra	226,025 360
^{3}H	3,016037	^{55}Mn	54,938 0	^{235}U	235,043 943
^{4}He	4,002 604	^{14}N	14,003 07	^{95}Y	94,904 50

ANNEXE F
RAYONS ATOMIQUES ET IONIQUES (en nanomètres-nm)

F.1 Rayons de van der Waals

Azote	0,155	Chlore	0,175	Iode	0,215
Brome	0,185	Fluor	0,147	Néon	0,154
Carbone	0,170	Hydrogène	0,120	Oxygène	0,150

F.2 Rayons covalents

Azote	0,075	Carbone	0,077	Iode	0,134
Béryllium	0,089	Chlore	0,099	Lithium	0,134
Bore	0,082	Fluor	0,072	Oxygène	0,073
Brome	0,114	Hydrogène	0,037	Sodium	0,154

F.3 Rayons ioniques

Cations

Li^+	0,059	K^+	0,133	Mg^{2+}	0,078	Fe^{2+}	0,082
Na^+	0,098	Rb^+	0,149	Ca^{2+}	0,106	Al^{3+}	0,050

Anions

F^-	0,136	Br^-	0,196	O^{2-}	0,132
Cl^-	0,181	I^-	0,220	S^{2-}	0,184

ANNEXE G
ÉLECTRONÉGATIVITÉS (SELON PAULING)

G.1 Électronégativités (selon Pauling)

Z	Nom	χ	Z	Nom	X	Z	Nom	χ
13	Aluminium	1,61	6	Carbone	2,55	8	Oxygène	3,44
7	Azote	3,04	17	Chlore	3,16	15	Phosphore	2,19
56	Baryum	0,89	26	Fer	1,83	19	Potassium	0,82
4	Béryllium	1,57	9	Fluor	3,98	37	Rubidium	0,82
5	Bore	2,04	1	Hydrogène	2,20	14	Silicium	1,90
35	Brome	2,96	53	Iode	2,66	11	Sodium	0,93
55	Césium	0,79	3	Lithium	0,98	16	Soufre	2,58
20	Calcium	1,00	12	Magnésium	1,31	38	Strontium	0,95

G.2 Énergies d'ionisation/kJ.mol^{-1} (1re ligne : 1re ionisation ; 2e ligne : 2e ionisation)

H	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1 312	513	899	801	1 086	1 402	1 314	1 681	2 081
	7 298	1 757	2 427	2 352	2 856	3 388	3 374	3 952
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	496	738	577	786	1 012	1 000	1 251	1520
	4 562	1 451	1 817	1 577	1 903	2 251	2 297	2 665
	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	419	590	579	762	947	941	1 140	1 351
	3 051	1 145	1 979	1537	1798	2 044	2 104	2 350

G.3 Affinités électroniques/kJ.mol^{-1}

F –328	Cl – 349	Br – 325	I – 259	O – 141	S – 200

ANNEXE H
PRESSION DE VAPEUR SATURANTE DE L'EAU (en mm de mercure[1])

0°C	4,58	7°C	7,55	14°C	12,03	21°C	18,71	50°C	92,55
1°C	4,96	8°C	8,09	15°C	12,84	22°C	19,88	60°C	149,40
2°C	5,33	9°C	8,65	16°C	13,68	23°C	21,13	70°C	233,63
3°C	5,72	10°C	9,25	17°C	14,58	24°C	22,43	80°C	355,07
4°C	6,14	11°C	9,89	18°C	15,53	25°C	23,81	90°C	525,69
5°C	6,58	12°C	10,56	19°C	16,53	30°C	31,89	100°C	760,00
6°C	7,05	13°C	11,28	20°C	17,59	40°C	55,38		

ANNEXE I
DONNÉES THERMODYNAMIQUES À 298 K

(*) Les capacités calorifiques molaires à pression constante C_p sont des fonctions de la température, de la forme $a + bT + cT^2$; les valeurs données ici ont été calculées pour $T = 298$ K. On peut généralement faire l'approximation de les considérer comme constantes dans un intervalle de température limité. – (**) à 273 K.

1. (1 mm de mercure = 1/760 atm)

	$\Delta_f H^\circ_m$ / kJ.mol^{-1}	S°_m / J.mol^{-1}K^{-1}	$C^\circ_{p,m}$(*) / J.mol^{-1}K^{-1}	$\Delta_{fus} H^\circ_m$ / kJ.mol^{-1}	T_{fus} / K	$\Delta_{vap} H^\circ_m$ / kJ.mol^{-1}	T_{vap} / K
Al(s)	0	28,3	24,3	10,9	933	284	2 740
Al_2O_3(s)	– 1 675,7	50,9	79,0	108,8	2 288		
$BaCO_3$(s)	– 1 216,3	112,1	85,4				
BaO(s)	– 553,5	70,5	47,8				
C(s)	0	5,7	8,5				
CH_3OH(l)	– 238,7	126,8	81,6	3,2	175	35,3	337,5
CH_3OH(g)	– 200,7	239,7	43,9				
CH_4(g)	– 74,8	186,2	35,3	0,9	89	8,2	111,5
C_2H_4(g)	52,3	219,5	43,6	3,4	103,5	13,5	169
C_2H_2(g)	226,7	200,8	43,9	3,8	191	17,6	
C_6H_6(l)	49,0	173,3	135,5	9,9	278,5	34	353
C_6H_6(g)	82,9	269,3	81,7				
CO(g)	– 110,5	197,6	29,1	0,8	74	6	81,5
CO_2(g)	– 393,5	213,6	37,1	8,3	216,5		194,5
$CaCO_3$(s)	– 1 206,9	92,9	81,9				
CaO(s)	– 635,1	39,7	42,8	50,2	2 853		3 123
Cl_2(g)	0	223,0	33,9	6,4	172	20,4	238,5
Cu(s)	0	33,2	24,4	13	1 356	304,6	2 840
CuO(s)	– 157,3	42,6	42,3				
Fe(s)	0	27,3	25,1	15,1	1 808	351	3 023
FeO(s)	– 266,1	57,5	48,1	31,4	1 693		
Fe_2O_3(s)	– 824,0	87,4	103,8				
Fe_3O_4(s)	– 1 118,4	146,4	143,4	138,1			
H_2(g)	0	130,6	28,8	0,1	14	0,9	20
H_2O(l)	– 285,2	69,9	75,2	6	273	44,1	373
H_2O(g)	– 241,8	188,7	33,6				
H_2O(s)			37,6 (**)	5,98			
HBr(g)	– 36,4	198,6	29,1	2,4	184,5	17,6	206
HCl(g)	– 92,3	186,8	29,1	2	158	16,2	188
HI(g)	26,5	206,5	29,2	2,9	222	19,8	237,5
I_2(s)	0	116,1	54,4	15,6	386,5	41,9	457
N_2(g)	0	191,5	29,1	0,7	63	5,6	77
N_2O(g)	82,0	219,7	38,5	6,5	182	16,6	361
NH_3(g)	– 46,1	192,3	35,1	5,7	195	23,4	239,5
Na(s)	0	51,2	26,2	3	371	99	1 156
NaCl(s)	– 411,2	72,1	50,5	28,5	1 074	170,7	1 686
NO(g)	90,2	210,7	29,8	2,3	109,5	13,8	121
NO_2(g)	33,2	240,0	37,2				
O_2(g)	0	205,0	29,4	0,4	54,5	6,8	90
O_3(g)	142,7	238,8	39,2		80	10,8	161
P(s) (blanc)	0	41,1	23,8	0,6	317	12,4	553
PCl_3(g)	– 287	311,7	71,9				
PCl_5(g)	– 374,9	364,5	112,8				
Pb(s)	0	64,8	26,4	5,1	600	180,0	2 013
PbO(s)	– 217,3	68,7	45,8	11,7	1 161	213,4	
S(s)	0	31,8	22,6				
SO_2(g)	– 296,8	248,1	39,9				
SO_3(g)	– 395,7	256,6	50,7				
$ZnCl_2$(s)	– 416,0	111,5	71,3	23,0	556	129,3	1 005

I.2 Enthalpies libres de formation/kJ.mol^{-1}

$CH_4(g)$	– 50,8	$H_2O(l)$	– 237,2	$N_2O(g)$	104,2
$CO_2(g)$	– 394,4	NH_3	– 16,5		

I.3 Enthalpies de sublimation/kJ.mol^{-1}

Ca : 193	C (graphite) : 717	Cs : 76	I_2 : 62

I.4 Capacités calorifiques molaires (expression en fonction de la température, J.mol^{-1} K^{-1})

BaO(s)	$53{,}32 + 4{,}35.\ 10^{-3}\ T - 8{,}30.\ 10^{5}\ T^{-2}$
$BaCO_3(s)$	$86{,}93 + 48{,}97.\ 10^{-3}\ T - 11{,}97.\ 10^{5}\ T^{-2}$
$CO_2(g)$	$44{,}16 + 9{,}04.\ 10^{-3}\ T - 8{,}54.\ 10^{5}\ T^{-2}$
Fe(s)	$17{,}50 + 24{,}78.\ 10^{-3}\ T$
FeO(s)	$51{,}82 + 6{,}78.\ 10^{-3}\ T - 1{,}59.\ 10^{5}\ T^{-2}$
$H_2O(g)$	$30{,}01 + 10{,}71.\ 10^{-3}\ T$
$N_2(g)$	$27{,}88 + 4{,}27.\ 10^{-3}\ T$
$O_2(g)$	$29{,}97 + 4{,}18.\ 10^{-3}\ T - 1{,}67.\ 10^{5}\ T^{-2}$

I.5 Enthalpies de liaisons/kJ.mol^{-1}

5.1 Liaisons simples

H–H	436	C–H	415	N–H	391	O–H	463	F–F	158
H–F	563	C–C	344	N–N	159	O–O	143	Cl–Cl	243
H–Cl	432	C–Cl	328	N–O	175	O–F	212	Br–Br	193
H–Br	366	C–N	292	N–F	270	S–H	368	I–I	151
H–I	299	C–O	350	N–Cl	200	S–S	266		

5.2 Liaisons multiples

C=C	615	C=N	614	N=N	418	O=O	464
C≡C	812	C≡N	889	N≡N	946		
C=O (molécule CO)	1 080			C=O (molécules polyatomiques)	724		

ANNEXE J
COMPOSITION DE L'AIR (% EN VOLUME)

N_2	78,1	CO_2	0,033	Kr	0,000 11
O_2	21,0	Ne	0,001 8	H_2	0,000 05
Ar	0,93	He	0,000 52	Xe	0,000 009

L'air contient en outre, dans des proportions normalement très faibles, variables selon les lieux, de nombreux autres gaz (ozone, oxydes d'azote et de soufre, monoxyde de carbone, etc.)

ANNEXE K
CONSTANTES D'ACIDITÉ ET PKA (DANS L'EAU, À 298 K)

K.1 Composés minéraux (classés par ordre alphabétique du symbole de l'élément central)

Couple	K_a	pK_a	Couple	K_a	pK_a
HBr/Br^-	$\approx 1{,}0.10^{9}$	≈ -9	NH_3/NH_2^-	$1{,}0.10^{-30}$	30
$HBrO/BrO^-$	$2{,}5.10^{-9}$	8,6	HNO_2/NO_2^-	$6{,}3.10^{-4}$	3,2
HCN/CN^-	$6{,}0.10^{-10}$	9,2	HNO_3/NO_3^-	≈ 25	$\approx -1{,}4$
H_2CO_3/HCO_3^-	$1{,}3.10^{-4}$	3,9	H_2O/HO^-	$1{,}0.10^{-14}$	14
HCO_3^-/CO_3^{2}	$5{,}0.10^{-11}$	10,3	H_3O^+/H_2O	1,0	0
HCl/Cl^-	$\approx 1{,}0.10^{7}$	≈ -7	$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	$7{,}6.10^{-3}$	2,1
$HClO/ClO^-$	$3{,}2.10^{-8}$	7,5	$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	$6{,}3.10^{-8}$	7,2
$HClO_2/ClO_2^-$	$\approx 1{,}1.10^{-2}$	$\approx 2{,}0$	HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}	$4{,}3.10^{-13}$	12,4
$HClO_3/ClO_3^-$	$\approx 5{,}0.10^{2}$	$\approx -2{,}7$	H_2S/HS^-	$1{,}0.10^{-7}$	7
$HClO_4/ClO_4^-$	$\approx 1{,}0.10^{8}$	≈ -8	HS^-/S^{2-}	$1{,}2.10^{-13}$	12,9
HF/F^-	$6{,}6.10^{-4}$	3,2	H_2SO_3/HSO_3^-	$1{,}6.10^{-2}$	1,8
HI/I^-	$\approx 3{,}2.10^{9}$	$\approx -9{,}5$	HSO_3^-/SO_3^{2-}	$6{,}3.10^{-8}$	7,2
HIO_3/IO_3^-	$1{,}6.10^{-1}$	0,8	H_2SO_4/HSO_4^-	$\approx 1{,}0.10^{9}$	≈ -9
NH_4^+/NH_3	$5{,}7.10^{-10}$	9,2	HSO_4^-/SO_4^{2-}	$1{,}0.10^{-2}$	2

K.2 Composés organiques

Couple	K_a	pK_a	Couple	K_a	pK_a
$HCOOH/HCOO^-$	$1,6.10^{-4}$	3,8	$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$	$2,0.10^{-4}$	4,7
CH_3COOH/CH_3COO^-	$1,8.10^{-5}$	4,7	$C_6H_5OH/C_6H_5O^-$	$1,2.10^{-10}$	9,9
$ClCH_2COOH/ClCH_2COO^-$	$1,3.10^{-3}$	2,9	$CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$	$2,3.10^{-11}$	10,6
$Cl_2CHCOOH/Cl_2CHCOO^-$	$5,0.10^{-2}$	1,3	$C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$	$2,5\ 10^{-5}$	4,6
CH_3OH/CH_3O^-	$3,2.10^{-16}$	15,5			

ANNEXE L
PRODUITS DE SOLUBILITÉ

(composés classés dans l'ordre alphabétique du symbole du métal)

Composés	K_s	Composés	K_s	Composés	K_s
AgOH	$1,95.10^{-8}$	$Ca(OH)_2$	$5,50.10^{-6}$	$Mn(OH)_2$	$1,91.10^{-13}$
Ag_2CrO_4	$1,12.10^{-12}$	$CaSO_4$	$2,40.10^{-5}$	MnS	$2,50.10^{-13}$
Ag_2CO_3	$8,13.10^{-12}$	CaF_2	$3,39.10^{-11}$	NiS	$3,16.10^{-19}$
AgCl	$1,77.10^{-10}$	CdS	$7,94.10^{-27}$	$Pb(OH)_2$	$8,13.10^{-17}$
AgBr	$4,95.10^{-13}$	$Cu(OH)_2$	$3,16.10^{-19}$	$PbSO_4$	$1,66.10^{-8}$
AgI	$8,32.10^{-17}$	CuS	$6,31.10^{-36}$	$PbCrO_4$	$1,78.10^{-14}$
$AgIO_3$	$3,09.10^{-8}$	$Fe(OH)_2$	$7,94.10^{-16}$	$PbCl_2$	$1,62.10^{-5}$
$AgNO_2$	$1,58.10^{-4}$	$Fe(OH)_3$	$2,51.10^{-39}$	PbI_2	$6,46.10^{-9}$
Ag_2SO_4	$1,58.10^{-5}$	FeS	$6,31.10^{-18}$	$SrSO_4$	$2,51.10^{-7}$
$BaCrO_4$	$1,17.10^{-10}$	Hg_2Cl_2	$1,32.10^{-18}$	TiBr	$3,45.10^{-6}$
$BaSO_4$	$1,07.10^{-10}$	$Mg(OH)_2$	$1,82.10^{-11}$	TiCl	$1,75.10^{-4}$
BaF_2	$1,05.10^{-6}$	$MgCO_3$	$1,00.10^{-5}$		
$CaCO_3$	$3,80.10^{-9}$	MgF_2	$7,08.10^{-9}$		

ANNEXE M
CONSTANTES DE COMPLEXATION

$[Ag(CN)_2]^-$	$5,6.10^{18}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$1,1.10^{13}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$1,6.10^{7}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$4,5.10^{33}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$3,2.10^{13}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,0.10^{37}$

ANNEXE N
POTENTIELS D'ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE, À 298 K

Couple	Demi-réaction de réduction	$E°/V$
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3\,e^- \rightleftarrows Al$	– 1,66
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$	0,799
Br_2/Br^-	$Br_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,Br^-$	1,08
BrO_3^-/Br_2	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10\,e^- \rightleftarrows Br_2 + 6H_2O$	1,5
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Cd$	– 0,40
Cl_2/Cl^-	$Cl_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2Cl^-$	1,358
ClO_3^-/Cl_2	$2\,ClO_3^- + 12\,H^+ + 10\,e^- \rightleftarrows Cl_2 + 6\,H_2O$	1,47
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3\,e^- \rightleftarrows Cr$	– 0,74
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightleftarrows 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	1,33
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Co$	– 0,29
Cu^+/Cu	$Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu$	0,52
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Cu$	0,34
F_2/F^-	$F_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,F^-$	2,87
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Fe$	– 0,44
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$	0,771
H^+/H_2	$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows H_2$	0
H_2/H^-	$H_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,H^-$	– 2,25
H_2O/H_2	$2\,H_2O + 2\,e^- \rightleftarrows H_2 + 2\,HO^-$	– 0,83
I_2/I^-	$I_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,I^-$	0,621
IO_3^-/I_2	$2\,IO_3^- + 12\,H^+ + 10\,e^- \rightleftarrows I_2 + 6\,H_2O$	1,19
Li^+/Li	$Li^+ + e^- \rightleftarrows Li$	– 3,03
MnO_4^-/MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + e^- \rightleftarrows MnO_4^{2-}$	0,57
MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightleftarrows MnO_2(s) + 2\,H_2O$	1,68
	$MnO_4^- + 2\,H_2O + 3\,e^- \rightleftarrows MnO_2(s) + 4\,HO^-$	0,588
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$	1,51
Na^+/Na	$Na^+ + e^- \rightleftarrows Na$	– 2,71
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Ni$	– 0,25
NO^-_3/NO	$NO^-_3 + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightleftarrows NO(g) + 2\,H_2O$	0,96
O_2/H_2O_2	$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows H_2O_2$	0,69

Couple	Demi-réaction de réduction	*E°/V*
O_2/H_2O	$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftarrows 2\,H_2O$	1,229
O_2/HO^-	$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftarrows 4\,HO^-$	0,401
H_2O_2/H_2O	$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,H_2O$	1,77
K^+/K	$K^+ + e^- \rightleftarrows K$	– 2,925
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Pb$	– 0,126
$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,SO_4^{2-}$	2,0
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,S_2O_3^{2-}$	0,09
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Sn$	– 0,14
Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2\,e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$	0,15
v^{3+}/v^{2+}	$V^{3+} + 2\,e^- \rightleftarrows V^{2+}$	– 0,25
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Zn$	– 0,763

ANNEXE O
PÉRIODES RADIOACTIVES

Nucléide	Émission	Période (*)	Nucléide	Émission	Période (*)
^{115}In	β	5.10^{14} a	^{60}Co	β, γ	5,3 a
^{238}U	α, γ	$4,5.10^{9}$ a	^{210}Po	α, γ	138 d
^{40}K	β	$1,3.10^{9}$ a	^{131}I	β, γ	8 d
^{235}U	α	$7,1.10^{8}$ a	^{222}Rn	α	3,8 d
^{239}Pu	α, γ	$2,4.10^{4}$ a	^{49}Ca	β, γ	2,5 h
^{14}C	β	$5,7.10^{3}$ a	^{218}Po	β	3 min
^{226}Ra	α, γ	$1,6.10^{3}$ a	^{92}Kr	β	2,4 s
^{90}Sr	β	28 a	^{214}Po	α	$1,6.10^{-4}$ s
^{3}H	β	12,3 a			

* a = année ; d = jour ; h = heure ; min = minute ; s = seconde

Index

Si vous cherchez des exercices sur un sujet particulier, les titres des chapitres (*cf.* Table des matières, au début du livre) constituent une première indication.

D'autre part, chaque exercice possède un titre qui précise sur quel sujet principal il porte.

Cet index alphabétique pourra vous aider aussi à vous orienter, bien qu'il ne puisse pas être vraiment exhaustif. Il indique les principaux exercices portant sur un sujet donné, mais celui-ci (surtout s'il est assez général, comme la loi du gaz parfait, ou la notion d'équilibre chimique, par exemple) peut aussi se retrouver dans d'autres exercices. D'autre part il ne peut pas mentionner de façon détaillée tous les sujets qui sont abordés dans ces Exercices.

A

acide faible (solution d'-), 15.6, 15.7, 15.12, 15.14, 15.18, 15.20.
acide fort (solution d'-), 15.6, 15.8, 15.9, 15.12, 15.19, 15.21.
acidobasiques (réactions et équilibres), 15.1 à 15.6, 15.19.
activité radioactive, 19.20, 19.23.
agitation moléculaire, 6.10.
Arrhénius, 19.12.
atome (modèle de Rutherford), 1.1 à 1.5.

B

base faible (solution de -), 15.11, 15.13, 15.14, 15.19.
base forte (solution de -), 15.8, 15.9, 15.21.

C

colorimétrie, 8.3, 8.4, 8.5, 13.1.
catalyse, 19.18, 19.19.
classification périodique, 3.15 à 3.20.
Clausius-Clapeyron (relation de-), 11.8.
combustions, 19.16.
compacité cristalline, 11.12.
complexes, 16.18 à 16.21, 17.11.
concentration, 10.13 à 10.18.
condensation (de la vapeur d'eau), 11.7, 11.9.
conductimétrie, 15.21, 16.22.
configuration électronique, 3.10 à 3.13.
conformation, 5.22.
constante d'équilibre, 14.9 à 14.12, 14.20.
couple acidobasique, 15.1.
– en solution, 15.14, 15.15, 15.18.
cryométrie, 11.12 à 11.15.

D

datation, 19.22, 19.24.
décroissance radioactive, 19.20, 19.21.
défaut de masse, 1.10.
dégénerescence 19.5, 19.10.
degré d'oxydation 17.1, 17.2.
détente d'un gaz, 8.1.
diacide (solution de-), 15.16, 15.17.
diagramme d'états, 11.11.
dissolution (équilibre de-), 16.2, 16.9 à 16.12.
dosage, 12.26, 12.27, 12.29, 17.4.

E

électrolyse, 17.15.
élément, 3.25.
énergie d'activation, 19.15, 19.18, 19.19.
énergie de fission, 2.4.
énergie interne, 8.2.
énergie de liaison nucléaire, 2.3.
enthalpie de formation, 13.4, 13.5, 13.9.
– de liaison,13.7.
– de réaction, 13.6, 13.8 à 13.11, 13.13, 13.14, 13.15.
enthalpie libre, 13.17, 13.21, 17.9.
entropie, 10.4, 13.17, 13.18, 13.20.
équation stœchiométrique, 16.1 à 16.3, 17.10.
équilibres, 14.1 à 14.3, 14.7, 14.8, 17.7.
– hétérogènes, 14.15, 14.12, 14.20, 14.21, 14.22.
– homogènes, 14.12, 14.14, 14.16, 14.19.
– acidobasiques, 15.3 à 15.5.
– redox, 17.8, 17.9, 17.16.
équilibre liquide-vapeur, 11.1, 11.5 à 11.9.
explosions, 19.17.
extensive (grandeur-), 10.1.

F

fission, 2.4.
flamme (température de-), 13.15.
fonction d'état, 10.1.
formule (détermination de la-), 12.10, 12.12.

G

gaz parfait, 6.5, 6.7 à 6.9.
géométrie moléculaire, 5.1 à 5.3, 5.6, 5.16.
Gillespie (règles de-), 5.1 à 5.3, 5.16.

I

intensive (grandeur-), 13.10.
ion commun (effet d'-), 16.3, 16.4.
ionicité des liaisons, 5.11, 5.13.
ions, ionisation, 3.21, 3.23, 4.21.
isotopes, 1.6, 1.9.

K

Kirchhoff (loi de-), 13.13, 13.14, 13.16.
Klechkowski (règle de-), 3.13, 3.14.

L

Le Chatelier (principe-), 14.3 à 14.5, 14.13.
Lewis (formule et structure de-), 4.3 à 4.8, 5.6, 5.16.
liaison chimique, 4.1 à 4.2.
liquéfaction des gaz, 11.4.
longueur des liaisons, 3.26, 3.27.

M

masses atomiques, 10.10. 10.11.
masse volumique, 6.9.
mécanisme réactionnel, 19.26.
mésomérie, 4.8, 4.9, 5.10, 5.17.
moment électrique (dipolaire), 5.7 à 5.9, 5,14 à 5.17.

N

neutralisation, 13.2, 13.5, 13.9, 13.11.
nombres quantiques, 3.5 à 3.9.

O

ordre de réaction, 19.3, 19.5, 19.8, 19.10, 19.11.
oxydoréduction, 17.1.
– réactions d'-, 17.3 à 17.9.

P

pH, 15.8 à 15.20.
piles, 17.10 à 17.13, 17.15, 17.16.
précipitation, 16.5 à 16.7.
pression 6.6.
– partielle, 10.21 à 10.26, 14.6, 14.13.
– de vapeur, 11.1, 11.10.
– variation au cours des réactions, 12.18 à 12.21, 12.30.
produit de solubilité, 16.1, 16.2.

Q

quantité de matière 6.2 à 6.4, 10.6.
quotient de réaction, 14.8.

R

radioactivité, 19.20 à 19.22.
Raoult (loi de -), 11.12 à 11.15.
rayons atomiques, 3.24, 3.26.
réactions compétitives, 19.25.
– acidobasiques, 15.2, 15.3.
– nucléaires, 2.1 à 2.3.
– redox, 17.3, 17.4, 17.8.
réversibilité, 9.4.

S

solidification, 11.12.
solubilité des complexes, 16.19 à 16.21.
– des hydroxydes, 16.13, 16.16, 16.17.
– des sulfures, 16.14, 16.15.
spectres atomiques, 3.3, 3.4.
spontanéité des transformations, 9.3, 9.4, 13.20, 13.21.
stéréoisomérie, 5.3, 5.6, 5.15.
stœchiométrie, 12.3 à 12.9, 12.13 à 12.17, 12.22 à 12.24.
surfusion, 13.17.

T

tampons, 15.15.
température de fusion, 11.2.
– d'ébullition, 11.2, 11.3, 13.18.
transitions électroniques, 3.1, 3.2.
travail d'un gaz, 8.1, 8.2.

V

Van't Hoff (loi de-), 14.19, 14.21.
vaporisation, 11.6, 11.9, 11.11.
vitesse de réaction, 19.1, 19.10, 19.11, 19.14, 19.15, 19.25.
VSEPR (modèle-), 5.1 à 5.3, 5.6.